

## 明 細 書

## 芳香族ポリアミン誘導体

## 5 技術分野

本発明は、高耐熱かつ低誘電率を示すポリベンズアゾール（イミダゾール、オキサゾール、チアゾール）膜を形成する上で有用な新規な芳香族ポリアミン誘導体に関する。

## 10 背景技術

従来、アダマンタン骨格を含有するポリベンズアゾールは、高耐熱樹脂として有用であることが知られている（例えば、「ジャーナル・オブ・ポリマーサイエンス（Journal of polymer science）」 Part A-1（1970），8（12），p. 3665-6参照）。特に、3官能・4官能のアダマンタンを用いた高架橋型ポリベンズアゾール類は、内部に分子レベルの空孔を多数有するため、比誘電率が低く、かつ機械的強度と耐熱性を備えているため、層間絶縁膜材料として極めて有用であることが知られている（例えば、特開2001-332543号公報参照）。これらの高架橋型ポリベンズアゾール類は、ポリリン酸等の縮合剤存在下で加熱するなどの製法にて合成することが可能であるが、得られた高架橋樹脂は溶媒への溶解性が極めて低いため、塗布などによる基板上への薄膜形成は極めて困難であり、層間絶縁膜として必要な膜厚を得ることはほとんど不可能である。

一方、全芳香族系鎖状のポリベンズアゾール類の薄膜形成方法として、原材料となるモノマーアミン水溶液上に、もう片方の原材料モノマーとなるアルデヒド誘導体を展開させ、気液界面上で重合させた膜を水平

付着法で基板上に累積させた後、空气中で熱処理することでポリベンズアゾールの薄膜を形成する方法が知られている（例えば、特開昭62-183881号公報参照）。しかしながら、この方法では薄膜形成までにかなりの時間を要するため工業生産には適しておらず、また最終工程で前駆体のポリイミンに酸化的熱処理を施すため、得られたポリベンズアゾール膜自身が酸化される可能性が高く、絶縁被膜に必要な機能である低誘電率化が期待できない。

加えて、原料モノマーである芳香族ポリアミン類は、化合物としての極性が高いため、溶媒の選択が限られてしまう。特に極性の低い溶媒を用いた場合には、これらのモノマーが溶媒にほとんど溶解しないため、半導体層間絶縁膜などに必要な数百nmといった膜厚を実現することは極めて困難である。上記のような理由で、芳香族ポリアミン類を用いた高架橋型ポリベンズアゾール類の絶縁膜形成はこれまで困難であった。

#### 発明の開示

本発明の目的は、高い架橋度を有するポリベンズアゾール類を構成でき、特に層間絶縁膜用途として必要とされる膜厚を容易に形成しうる絶縁膜形成材料として有用な新規な芳香族ポリアミン誘導体を提供することにある。

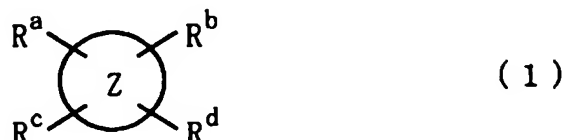
本発明の他の目的は、半導体部品などに有用な高耐熱かつ低誘電率のポリベンズアゾール類からなる絶縁膜を形成する上で有用な新規な芳香族ポリアミン誘導体を提供することにある。

本発明者らは、上記目的を達成するため鋭意検討した結果、モノマー成分として、芳香族ポリアミンの4つのアミノ基のうち少なくとも一つを特定の保護基で保護した誘導体を用いると、溶媒への溶解度が著しく

向上し、モノマー濃度の高い絶縁膜形成材料が得られ、これにより層間絶縁膜などに必要な膜厚を有する絶縁膜を形成しうることを見だし、本発明を完成した。

すなわち、本発明は、下記式 (1)

5



10

(式中、環 Z は単環または多環の芳香環を示し、 $R^a$ 、 $R^b$ 、 $R^c$ 、 $R^d$  は環 Z に結合している置換基であって、 $R^a$ 、 $R^b$  は、同一又は異なって、保護基で保護されていてもよいアミノ基を示し、 $R^c$ 、 $R^d$  は、同一又は異なって、保護基で保護されていてもよいアミノ基、保護基で保護されていてもよい水酸基、又は保護基で保護されていてもよいメルカプト基を示す。但し、 $R^a$ 、 $R^b$ 、 $R^c$ 、 $R^d$  の少なくとも一つはアルキリデン基で保護されたアミノ基を示す)

15

で表される芳香族ポリアミン誘導体を提供する。

20

本発明によれば新規な芳香族ポリアミン誘導体が提供される。この芳香族ポリアミン誘導体を絶縁膜形成材料として用いることにより、溶媒への溶解性を著しく向上することができ、アダマンタン骨格含有高架橋ポリベンズアゾールからなる絶縁膜を十分な膜厚で形成することができる。また、種々の溶媒への溶解性を高めることができるため、多様な半導体製造プロセスに応じた広範囲の膜厚を有するポリベンズアゾール膜を提供することが可能になる。このような絶縁膜形成材料を用いて形成された絶縁膜は、高い耐熱性と低い誘電率を発揮することができる。

25

図面の簡単な説明

第 1 図は、実施例 15 で得られた高分子膜の赤外線吸収スペクトルで

ある。

#### 発明を実施するための最良の形態

本発明の芳香族ポリアミン誘導体は前記式（１）で表される。式（１）中、環Ｚにおける芳香環には、単環または多環の芳香族炭化水素環及び芳香族複素環が含まれる。単環の芳香族炭化水素環としては、ベンゼン環が挙げられる。多環の芳香族炭化水素環としては、例えば、ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環、フェナレン環などの２つ以上の芳香環がそれぞれ２個以上の原子を共有した縮合環構造をもつもの；ビフェニル環、ビフェニレン環、フルオレン環などの２つ以上の芳香環が単結合等の連結基や脂環式環を介して結合した構造のものなどが挙げられる。芳香族複素環としては、酸素原子、硫黄原子、窒素原子などのヘテロ原子を１または複数含む単環または多環の芳香族複素環が挙げられる。芳香族複素環の具体例としては、フラン環、チオフェン環、ピリジン環、ピコリン環などの単環；キノリン環、イソキノリン環、アクリジン環、フェナジン環などの多環などが挙げられる。前記芳香環は置換基を有していてもよい。このような置換基としては、反応を損なわないものであれば特に限定されない。前記置換基の代表的な例として、例えばハロゲン原子（臭素、塩素、フッ素原子など）、脂肪族炭化水素基（メチル、エチル、プロピル、ブチル、ｔ－ブチルなどの炭素数１～４のアルキル基など）、脂環式炭化水素基（シクロヘキシル基などの３～１５員程度のシクロアルキル基など）、芳香族炭化水素基（フェニル、ベンジル、ナフチル、トルイル基などの炭素数６～２０（好ましくは６～１４）程度の芳香族炭化水素基）などが挙げられる。

式（１）中、 $R^a$ 、 $R^b$ におけるアミノ基の保護基には、例えば、アシル基（ホルミル、アセチル、プロピオニル、ブチリル、イソブチリル、

バレリル、ピバロイル基などのC<sub>1-6</sub>脂肪族アシル基；ベンゾイル、ナフトイル基などの炭素数6～20程度の芳香族アシル基など）、アルコキシカルボニル基（メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、*t*-ブトキシカルボニルなどのC<sub>1-4</sub>アルコキシカルボニル基など）、アラ  
5 ルキルオキシカルボニル基（ベンジルオキシカルボニル基、*p*-メトキシベンジルオキシカルボニル基などのC<sub>7-20</sub>アラルキルオキシカルボニル基）、アルキリデン基（メチリデン、エチリデン、プロピリデン、イソプロピリデン、ブチリデン、イソブチリデン、ペンチリデン、シクロペンチリデン、ヘキシリデン、シクロヘキシリデン、シクロヘキサノ  
10 メチリデン基などの脂肪族アルキリデン基；ベンジリデン、メチルフェニルメチリデンなどの芳香族アルキリデン基など）などが含まれる。

また、保護基で保護されたアミノ基には、ポリベンズアゾール化の反応を阻害しない範囲で、モノ置換アミノ基も含まれる。モノ置換アミノ基の例としては、メチルアミノ基、エチルアミノ基、プロピルアミノ基、  
15 ブチルアミノ基、*t*-ブチルアミノ基などのアルキルアミノ基；シクロヘキシルアミノ基などのシクロアルキルアミノ基；フェニルアミノ基などのアリアルアミノ基；ベンジルアミノ基などのアラルキルアミノ基などが挙げられる。アミノ基の保護基としては、これらに限定されず、有機合成の分野で慣用のものを使用できる。

20 R<sup>c</sup>～R<sup>d</sup>におけるアミノ基の保護基は、前記R<sup>a</sup>、R<sup>b</sup>におけるアミノ基の保護基として例示のものを使用できる。また、アミノ基の保護基としては、複数のアミノ基を同時に保護しうる保護基（多官能保護基）を使用することもできる。このような保護基には、例えば、カルボニル基、オキサリル基、ブタン-2,3-ジイリデン基などが含まれる。この  
25 ような保護基を使用した場合には、R<sup>a</sup>とR<sup>b</sup>（R<sup>c</sup>とR<sup>d</sup>、R<sup>a</sup>とR<sup>c</sup>、R<sup>b</sup>とR<sup>d</sup>）が同時に一つの多官能保護基に保護されることにより、環Zに

隣接した環が形成される。水酸基の保護基には、例えば、アルキル基（メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、*t*-ブチル、ペンチル、ヘキシル基などのC<sub>1-6</sub>アルキル基など）、シクロアルキル基（シクロペンチル基、シクロヘキシル基などの3～15員のシクロアルキル基）、アラルキル基（ベンジル基などのC<sub>7-20</sub>アラルキル基など）、置換メチル基（メトキシメチル、ベンジルオキシメチル、*t*-ブトキシメチル、2-メトキシエトキシメチル基などの総炭素数2～10程度の置換メチル基）、置換エチル基（1-エトキシエチル、1-メチル-1-メトキシエチル基など）、アシル基（ホルミル、アセチル、プロピオニル、ブチリル、イソブチリル、バレリル、ピバロイル基などのC<sub>1-10</sub>の脂肪族アシル基；シクロヘキシルカルボニル基などのC<sub>4-20</sub>脂環式アシル基；ベンゾイル、ナフトイル基などのC<sub>7-20</sub>芳香族アシル基など）、アルコキシカルボニル基（メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、*t*-ブトキシカルボニルなどのC<sub>1-4</sub>アルコキシカルボニル基など）、アラルキルオキシカルボニル基（ベンジルオキシカルボニル基、*p*-メトキシベンジルオキシカルボニル基などのC<sub>7-20</sub>アラルキルオキシカルボニル基）などが含まれる。メルカプト基の保護基には、前記水酸基の保護基として例示のものを使用できる。

式（1）中、環ZにおけるR<sup>c</sup>、R<sup>d</sup>の位置は、例えば、環Zにおける保護基で保護されていてもよいアミノ基であるR<sup>a</sup>、R<sup>b</sup>を有する炭素原子に対して、それぞれα位またはβ位に位置するのが好ましい。

例えば、式（1）の環ZにおけるR<sup>a</sup>（R<sup>b</sup>）を有する炭素原子のα位にR<sup>c</sup>（R<sup>d</sup>）を有する芳香族ポリアミン誘導体とアダマンタンポリカルボン酸又はその誘導体が反応することにより、通常、アミノ基及び／又はカルボキシル基の保護基が外れて、5員のアゾール環が形成される。具体的には、例えば、R<sup>c</sup>が保護基で保護されていてもよいアミノ基の

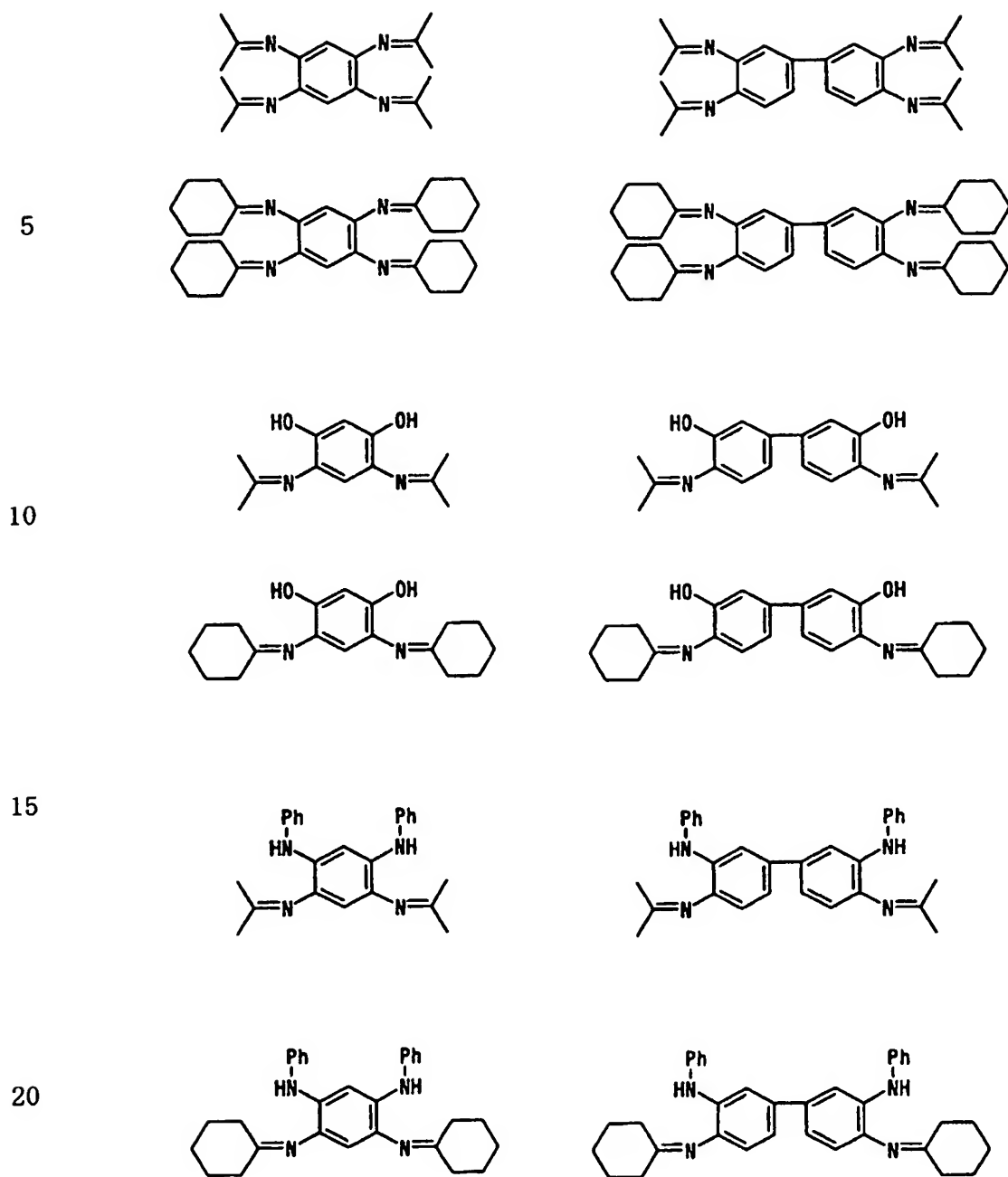
場合にはイミダゾール環、 $R^c$ が保護基で保護されていてもよい水酸基の場合にはオキサゾール環、 $R^c$ が保護基で保護されていてもよいメルカプト基の場合にはチアゾール環がそれぞれ形成される。

また、式(1)の環Zにおける $R^a$  ( $R^b$ ) を有する炭素原子の $\beta$ 位に  
5  $R^c$  ( $R^d$ ) を有する芳香族ポリアミン誘導体とアダマンタンポリカルボン酸又はその誘導体が反応することにより、通常、アミノ基及び／又はカルボキシル基の保護基が外れて、6員の含窒素環が形成される。具体的には、例えば、 $R^c$ がアミノ基又はモノ置換アミノ基の場合にはヒドロジアジン環、 $R^c$ が水酸基の場合にはオキサジン環、 $R^c$ がメルカプト  
10 基の場合にはチアジン環がそれぞれ形成される。

式(1)中、環Zにおける $R^a$ 、 $R^b$ の位置としては、これらの基とアダマンタンポリカルボン酸におけるカルボキシル基とが結合して、隣接する炭素原子とともに例えば5員又は6員の環を形成しうる位置であれば特に限定されないが、好ましくは、 $R^a$ と $R^b$  [2つの $-NH_2$ ] が隣  
15 接しない位置である。

本発明の芳香族ポリアミン誘導体は、式(1)における $R^a$ 、 $R^b$ 、 $R^c$ 、 $R^d$ の少なくとも一つがアルキリデン基で保護されたアミノ基である化合物(すなわちイミン誘導体)である。

本発明の芳香族ポリアミン誘導体の代表的な例として、芳香環Zをベンゼン環及びビフェニル環に限り、また、保護基の数も4置換体又は2置換体に限定した化合物を以下に示す。なお、本発明の芳香族ポリアミン誘導体はこれらに限定されない。  
20



本発明の芳香族ポリアミン誘導体には、例えば、式（１）におけるＺがベンゼン環であり、 $R^a$ 、 $R^b$ が共にアルキリデン基で保護されたアミノ基であって、 $N, N''$  - ジイソプロピリデン - 1, 2, 4, 5 - ベンゼンテトラアミン、 $N, N'''$  - ジイソプロピリデン - 1, 2, 4,



5-ベンゼンテトラアミン、N, N''-ジシクロヘキシリデン-1, 2, 4, 5-ベンゼンテトラアミン、N, N' ' '-ジシクロヘキシリデン-1, 2, 4, 5-ベンゼンテトラアミン、N, N''-ジベンジリデン-1, 2, 4, 5-ベンゼンテトラアミン、N, N' ' '-ジベンジリデン-1, 2, 4, 5-ベンゼンテトラアミンなどのR<sup>c</sup>、R<sup>d</sup>が共にアミノ基であるイミン誘導体；N, N', N'', N' ' '-テトライソプロピリデン-1, 2, 4, 5-ベンゼンテトラアミン、N, N', N'', N' ' '-テトラシクロヘキシリデン-1, 2, 4, 5-ベンゼンテトラアミン、N, N', N'', N' ' '-テトラベンジリデン-1, 2, 4, 5-ベンゼンテトラアミンなどのR<sup>c</sup>、R<sup>d</sup>が共にアルキリデン基で保護されたアミノ基であるイミン誘導体などが含まれる。

さらに、本発明の芳香族ポリアミン誘導体には、例えば、式(1)におけるZがベンゼン環であり、R<sup>a</sup>、R<sup>b</sup>が共にアルキリデン基で保護されたアミノ基であって、N, N''-ジイソプロピリデン-N', N' ' '-ジメチル-1, 2, 4, 5-ベンゼンテトラアミン、N, N' ' '-ジイソプロピリデン-N', N''-ジメチル-1, 2, 4, 5-ベンゼンテトラアミン、N, N''-ジシクロヘキシリデン-N', N' ' '-ジメチル-1, 2, 4, 5-ベンゼンテトラアミン、N, N' ' '-ジシクロヘキシリデン-N', N' ' '-ジメチル-1, 2, 4, 5-ベンゼンテトラアミン、N, N''-ジベンジリデン-N', N' ' '-ジメチル-1, 2, 4, 5-ベンゼンテトラアミン、N, N' ' '-ジベンジリデン-N', N' ' '-ジメチル-1, 2, 4, 5-ベンゼンテトラアミン、N, N''-ジイソプロピリデン-N', N' ' '-ジフェニル-1, 2, 4, 5-ベンゼンテトラアミン、N, N' ' '-ジイソプロピリデン-N', N''-ジフェニル-1, 2, 4, 5-ベンゼンテトラアミン、N, N''-ジシクロヘキシリデン-N', N' ' '-ジ

フェニル-1, 2, 4, 5-ベンゼンテトラアミン、N, N' ' ' -ジ  
シクロヘキシリデン-N', N' ' ' -ジフェニル-1, 2, 4, 5-  
ベンゼンテトラアミン、N, N'' -ジベンジリデン-N', N' ' ' -  
ジフェニル-1, 2, 4, 5-ベンゼンテトラアミン、N, N' ' ' -  
5 ジベンジリデン-N', N' ' ' -ジフェニル-1, 2, 4, 5-ベン  
ゼンテトラアミンなどのR<sup>c</sup>、R<sup>d</sup>が共にモノ置換アミノ基であるイミン  
誘導体が含まれる。

本発明の芳香族ポリアミン誘導体には、上記の他に、N, N' -ジイ  
ソプロピリデン-2, 5-ジヒドロキシ-1, 4-ベンゼンジアミン、  
10 N, N' -ジイソプロピリデン-2, 4-ジヒドロキシ-1, 5-ベン  
ゼンジアミン、N, N' -ジシクロヘキシリデン-2, 5-ジヒドロキ  
シ-1, 4-ベンゼンジアミン、N, N' -ジシクロヘキシリデン-2  
, 4-ジヒドロキシ-1, 5-ベンゼンジアミン、N, N' -ジベンジ  
リデン-2, 5-ジヒドロキシ-1, 4-ベンゼンジアミン、N, N'  
15 -ジベンジリデン-2, 4-ジヒドロキシ-1, 5-ベンゼンジアミン  
などのR<sup>c</sup>、R<sup>d</sup>が共に水酸基であるイミン誘導体；N, N' -ジイソ  
プロピリデン-2, 5-ジメルカプト-1, 4-ベンゼンジアミン、N,  
N' -ジイソプロピリデン-2, 4-ジメルカプト-1, 5-ベンゼン  
ジアミン、N, N' -ジシクロヘキシリデン-2, 5-ジメルカプト-  
20 1, 4-ベンゼンジアミン、N, N' -ジシクロヘキシリデン-2, 4  
-ジメルカプト-1, 5-ベンゼンジアミン、N, N' -ジベンジリデ  
ン-2, 5-ジメルカプト-1, 4-ベンゼンジアミン、N, N' -ジ  
ベンジリデン-2, 4-ジメルカプト-1, 5-ベンゼンジアミンなど  
のR<sup>c</sup>、R<sup>d</sup>が共にメルカプト基であるイミン誘導体が含まれる。

25 また、本発明の芳香族ポリアミン誘導体には、例えば、式(1)にお  
けるZがビフェニル環であり、R<sup>a</sup>、R<sup>b</sup>が共にアルキリデン基で保護さ

れたアミノ基であって、N, N''-ジイソプロピリデン-3, 4, 3',  
 , 4'-ビフェニルテトラアミン、N, N'''-ジイソプロピリデン  
 -3, 4, 3', 4'-ビフェニルテトラアミン、N, N''-ジイソブ  
 チリデン-3, 4, 3', 4'-ビフェニルテトラアミン、N, N' '  
 5 ' -ジイソブチリデン-3, 4, 3', 4'-ビフェニルテトラアミン  
 、N, N''-ジシクロヘキシリデン-3, 4, 3', 4'-ビフェニル  
 テトラアミン、N, N'''-ジシクロヘキシリデン-3, 4, 3',  
 4'-ビフェニルテトラアミン、N, N''-ジシクロヘキサノメチリデ  
 ン-3, 4, 3', 4'-ビフェニルテトラアミン、N, N' ' ' -ジ  
 10 シクロヘキサノメチリデン-3, 4, 3', 4'-ビフェニルテトラア  
 ミン、N, N''-ジベンジリデン-3, 4, 3', 4'-ビフェニルテ  
 トラアミン、N, N' ' ' -ジベンジリデン-3, 4, 3', 4'-ビ  
 フェニルテトラアミンなどのR<sup>c</sup>、R<sup>d</sup>が共にアミノ基であるイミン誘導  
 体；N, N', N'', N' ' ' -テトライソプロピリデン-3, 4, 3'  
 15 ' , 4'-ビフェニルテトラアミン、N, N', N'', N' ' ' -テト  
 ライソブチリデン-3, 4, 3', 4'-ビフェニルテトラアミン、N  
 , N', N'', N' ' ' -テトラシクロヘキシリデン-3, 4, 3',  
 4'-ビフェニルテトラアミン、N, N', N'', N' ' ' -テトラシ  
 クロヘキサノメチリデン-3, 4, 3', 4'-ビフェニルテトラアミ  
 ン、N, N', N'', N' ' ' -テトラベンジリデン-3, 4, 3',  
 20 4'-ビフェニルテトラアミンなどのR<sup>c</sup>、R<sup>d</sup>が共にアルキリデン基で  
 保護されたアミノ基であるイミン誘導体などが含まれる。

さらに、本発明の芳香族ポリアミン誘導体には、例えば、式(1)に  
 おけるZがビフェニル環であり、R<sup>a</sup>、R<sup>b</sup>が共にアルキリデン基で保護  
 25 されたアミノ基であって、N, N''-ジイソプロピリデン-N', N'  
 ' ' -ジメチル-3, 4, 3', 4'-ビフェニルテトラアミン、N,

$N' ' ' - \text{ジイソプロピリデン} - N'$  ,  $N'' - \text{ジメチル} - 3, 4, 3'$   
 $, 4' - \text{ビフェニルテトラアミン}$ 、 $N, N'' - \text{ジイソブチリデン} - N'$   
 $, N' ' ' - \text{ジメチル} - 3, 4, 3', 4' - \text{ビフェニルテトラアミン}$   
 $, N, N' ' ' - \text{ジイソブチリデン} - N'$  ,  $N'' - \text{ジメチル} - 3, 4,$   
5  $3', 4' - \text{ビフェニルテトラアミン}$ 、 $N, N'' - \text{ジシクロヘキシリデ}$   
 $\text{ン} - N'$  ,  $N' ' ' - \text{ジメチル} - 3, 4, 3', 4' - \text{ビフェニルテ}$   
 $\text{トラアミン}$ 、 $N, N' ' ' - \text{ジシクロヘキシリデン} - N'$  ,  $N' ' ' - \text{ジ}$   
 $\text{メチル} - 3, 4, 3', 4' - \text{ビフェニルテトラアミン}$ 、 $N, N'' - \text{ジ}$   
 $\text{シクロヘキサノメチリデン} - N'$  ,  $N' ' ' - \text{ジメチル} - 3, 4, 3'$   
10  $, 4' - \text{ビフェニルテトラアミン}$ 、 $N, N' ' ' - \text{ジシクロヘキサノメ}$   
 $\text{チリデン} - N'$  ,  $N' ' ' - \text{ジメチル} - 3, 4, 3', 4' - \text{ビフェニ}$   
 $\text{ルテトラアミン}$ 、 $N, N'' - \text{ジベンジリデン} - N'$  ,  $N' ' ' - \text{ジメチ}$   
 $\text{ル} - 3, 4, 3', 4' - \text{ビフェニルテトラアミン}$ 、 $N, N' ' ' - \text{ジ}$   
 $\text{ベンジリデン} - N'$  ,  $N' ' ' - \text{ジメチル} - 3, 4, 3', 4' - \text{ビフ}$   
15  $\text{ェニルテトラアミン}$ 、 $N, N'' - \text{ジイソプロピリデン} - N'$  ,  $N' ' ' -$   
 $\text{ジフェニル} - 3, 4, 3', 4' - \text{ビフェニルテトラアミン}$ 、 $N, N$   
 $' ' ' - \text{ジイソプロピリデン} - N'$  ,  $N'' - \text{ジフェニル} - 3, 4, 3'$   
 $, 4' - \text{ビフェニルテトラアミン}$ 、 $N, N'' - \text{ジシクロヘキシリデン} -$   
 $N'$  ,  $N' ' ' - \text{ジフェニル} - 3, 4, 3', 4' - \text{ビフェニルテトラ}$   
20  $\text{アミン}$ 、 $N, N' ' ' - \text{ジシクロヘキシリデン} - N'$  ,  $N' ' ' - \text{ジフ}$   
 $\text{ェニル} - 3, 4, 3', 4' - \text{ビフェニルテトラアミン}$ 、 $N, N'' - \text{ジ}$   
 $\text{ベンジリデン} - N'$  ,  $N' ' ' - \text{ジフェニル} - 3, 4, 3', 4' - \text{ビ}$   
 $\text{フェニルテトラアミン}$ 、 $N, N' ' ' - \text{ジベンジリデン} - N'$  ,  $N' ' '$   
 $' - \text{ジフェニル} - 3, 4, 3', 4' - \text{ビフェニルテトラアミン}$ などの  
25  $R^c$ 、 $R^d$ が共にモノ置換アミノ基であるイミン誘導体が含まれる。

本発明の芳香族ポリアミン誘導体には、上記の他に、 $N, N' - \text{ジイ}$

ソプロピリデン-3, 3'-ジヒドロキシ-4, 4'-ビフェニルジア  
ミン、N, N'-ジイソプロピリデン-3, 4'-ジヒドロキシ-4,  
3'-ビフェニルジアミン、N, N'-ジイソブチリデン-3, 3'-  
ジヒドロキシ-4, 4'-ビフェニルジアミン、N, N'-ジイソブチ  
5 リデン-3, 4'-ジヒドロキシ-4, 3'-ビフェニルジアミン、N  
, N'-ジシクロヘキシリデン-3, 3'-ジヒドロキシ-4, 4'-  
ビフェニルジアミン、N, N'-ジシクロヘキシリデン-3, 4'-ジ  
ヒドロキシ-4, 3'-ビフェニルジアミン、N, N'-ジシクロヘキ  
サノメチリデン-3, 3'-ジヒドロキシ-4, 4'-ビフェニルジア  
10 ミン、N, N'-ジシクロヘキサノメチリデン-3, 4'-ジヒドロキ  
シ-4, 3'-ビフェニルジアミン、N, N'-ジベンジリデン-3,  
3'-ジヒドロキシ-4, 4'-ビフェニルジアミン、N, N'-ジベ  
ンジリデン-3, 4'-ジヒドロキシ-4, 3'-ビフェニルジアミン  
などのR<sup>c</sup>、R<sup>d</sup>が共に水酸基であるイミン誘導体；N, N'-ジイソブ  
15 ロピリデン-3, 3'-ジメルカプト-4, 4'-ビフェニルジアミン  
、N, N'-ジイソプロピリデン-3, 4'-ジメルカプト-4, 3'-  
ビフェニルジアミン、N, N'-ジイソブチリデン-3, 3'-ジメ  
ルカプト-4, 4'-ビフェニルジアミン、N, N'-ジイソブチリデ  
ン-3, 4'-ジメルカプト-4, 3'-ビフェニルジアミン、N, N  
20 '-ジシクロヘキシリデン-3, 3'-ジメルカプト-4, 4'-ビフ  
ェニルジアミン、N, N'-ジシクロヘキシリデン-3, 4'-ジメル  
カプト-4, 3'-ビフェニルジアミン、N, N'-ジシクロヘキサノ  
メチリデン-3, 3'-ジメルカプト-4, 4'-ビフェニルジアミン  
、N, N'-ジシクロヘキサノメチリデン-3, 4'-ジメルカプト-  
25 4, 3'-ビフェニルジアミン、N, N'-ジベンジリデン-3, 3'-  
ジメルカプト-4, 4'-ビフェニルジアミン、N, N'-ジベンジ

リデン-3, 4'-ジメルカプト-4, 3'-ビフェニルジアミンなどの $R^c$ 、 $R^d$ が共にメルカプト基であるイミン誘導体が含まれる。

本発明の芳香族ポリアミン誘導体には、上記の他に、 $R^a \sim R^d$ のうち少なくとも2つが互いに結合して環を形成した化合物が含まれる。このような芳香族ポリアミン誘導体としては、例えば、分子内のアミノ基が前記複数のアミノ基を同時に保護しうる保護基（多官能保護基）で保護された化合物などが挙げられる。このような化合物の代表的な例としては、1, 2, 4, 5-テトラアミノベンゼンの分子内の2つのアミノ基が1つのオキサリル基で保護された化合物〔式（1）において、環Zがベンゼン環又はビフェニル環であって、 $R^a$ と $R^c$ 、 $R^b$ と $R^d$ がそれぞれオキサリル基で保護されたアミノ基である化合物〕、1, 2, 4, 5-テトラアミノベンゼンが2つのブタン-2, 3-ジイリデン基で保護された化合物〔式（1）において、環Zがベンゼン環又はビフェニル環であって、 $R^a$ と $R^c$ 、 $R^b$ と $R^d$ がそれぞれブタン-2, 3-ジイリデン基で保護されたアミノ基である化合物〕などが挙げられる。

前記式（1）で表される芳香族ポリアミン誘導体は、例えば、式（1）において、 $R^a$ 、 $R^b$ 、 $R^c$ 、 $R^d$ の少なくとも一つがアミノ基である芳香族アミン化合物と、アミノ基を保護する保護基に対応するケトンまたはアルデヒドを室温または加熱下で脱水縮合することにより調製できる。

反応には酸触媒を用いてもよい。酸触媒としては硫酸、塩酸などの無機酸；酢酸、p-トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸などの有機酸；フッ化ホウ素-エーテル錯体などのルイス酸、酸性イオン交換樹脂などの樹脂などを使用できる。酸触媒の使用量は、酸の種類に応じて適宜選択でき、芳香族ポリアミンに対して、例えば0～70モル%、好ましくは0～60モル%程度である。

脱水方法としては、例えば、トルエンなどの共沸溶媒を用い、共沸した水と溶媒とをDean-Stark水分離器により分離して溶媒のみを還流させる方法、ソックスレー抽出器に無水硫酸マグネシウムやモレキュラーシーブなどの乾燥剤を入れて溶媒を還流させて脱水する方法などが挙げられ、また、反応系中にジシクロヘキシルカルボジイミド（DCC）などの脱水剤を共存させて脱水する方法を用いることもできる。

反応は、溶媒の存在下又は非存在下で行うことができる。溶媒としては、反応を阻害しないものであれば特に限定されず、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素、ヘキサンなどの脂肪族炭化水素、シクロヘキサンなどの脂環式炭化水素、塩化メチレンなどのハロゲン化炭化水素、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなどの非プロトン性極性溶媒などが挙げられる。ケトン又はアルデヒドの使用量は、原料の芳香族アミン化合物の保護するアミノ基1モルに対して、通常1モル以上であり、大過剰量用いることもできる。反応温度は、反応原料の種類などに応じて、例えば、10～150℃、好ましくは15～120℃程度の範囲から選択できる。反応圧力は、常圧、加圧下、減圧下の何れであってもよい。反応は、窒素雰囲気下で行ってもよく、回分式、半回分式、連続式などの慣用の方法により行うことができる。

上記反応により、原料の芳香族アミン化合物に対応する式（1）で表される芳香族ポリアミン誘導体が生成する。例えば、1, 2, 4, 5-ベンゼンテトラアミンとアセトンからはN, N', N'', N'''-テトライソプロピリデン-1, 2, 4, 5-ベンゼンテトラアミン等が生成し、3, 4, 3', 4'-ビフェニルテトラアミンとメチルエチルケトンからはN, N', N'', N'''-テトライソブチリデン-3, 4, 3', 4'-ビフェニルテトラアミン等が生成する。なお、原料の芳香族アミン化合物がアミノ基を複数個有する場合は、ケトン又はアルデ

ヒドの量や反応温度、反応時間等を調整することにより、アルキリデン基による保護されたアミノ基の個数をコントロールできる。

反応終了後、反応生成物は、例えば、濾過、濃縮、蒸留、抽出、晶析、再結晶、吸着、クロマトグラフィーなどの分離手段やこれらを組み合わせた分離手段により分離精製できる。例えば、減圧下で未反応ケトン又はアルデヒドを除去し、酸触媒を用いた場合にはアルカリ等により残存する酸成分を除去する工程を経て、蒸留や再結晶、又はカラムクロマトグラフィーなどにより目的化合物を精製することができる。

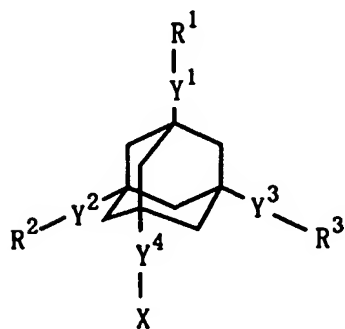
本発明の芳香族ポリアミン誘導体は、半導体部品などに有用な高耐熱性且つ低誘電率のポリベンズアゾール類からなる絶縁膜を形成するための材料として有用である。

ポリベンズアゾール類からなる絶縁膜は、上記芳香族ポリアミン誘導体とアダマンタンポリカルボン酸又はその誘導体とを有機溶媒に溶解して得られる重合性組成物からなる絶縁膜形成材料を、基材上に塗布した後、加熱して重合反応させることにより形成される。この際、芳香族ポリアミン誘導体は、単独で又は2種以上組み合わせて使用できる。

アダマンタンポリカルボン酸又はその誘導体としては、下記式(2)又は(2a)で表される化合物を使用できる。

(式中、Xは水素原子、炭化水素基、又はR<sup>4</sup>を示し、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、

20



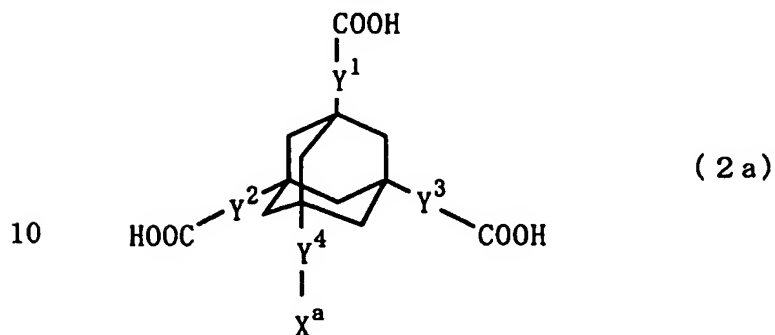
(2)

25

R<sup>4</sup>は、同一又は異なって、保護基で保護されていてもよいカルボキシル基、又はハロゲン化カルボニル基を示し、Y<sup>1</sup>、Y<sup>2</sup>、Y<sup>3</sup>、Y<sup>4</sup>は、同



一又は異なって、単結合又は2価の芳香族環式基を示す。但し、Xが水素原子又は炭化水素基である場合には、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ のうち少なくとも一つは、保護基で保護されたカルボキシル基又はハロゲン化カルボニル基（ハロホルミル基）を示し、Xが $R^4$ である場合には、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ のうち少なくとも一つは、保護基で保護されたカルボキシル基又はハロゲン化カルボニル基を示す)



(式中、 $X^a$ は水素原子、カルボキシル基、又は炭化水素基を示し、 $Y^1$ 、 $Y^2$ 、 $Y^3$ 、 $Y^4$ は、同一又は異なって、単結合又は2価の芳香族環式基を示す)

式中、Xにおける炭化水素基には、脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基、及びこれらの結合した基などが含まれる。脂肪族炭化水素基としては、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、s-ブチル、t-ブチル、ペンチル、ヘキシル、デシル、ドデシル基などの炭素数1~20（好ましくは1~10、さらに好ましくは1~6）程度の直鎖状又は分岐鎖状アルキル基；ビニル、アリル、1-ブテニル、3-メチル-4-ペンテニル基などの炭素数2~20（好ましくは2~10、さらに好ましくは2~5）程度の直鎖状又は分岐鎖状アルケニル基；エチニル、プロピニル、1-ブチニル、2-ブチニル基などの炭素数2~20（好ましくは2~10、さらに好ましくは2~5）程度の直鎖状又は分岐鎖状アルキニル基などが

挙げられる。

脂環式炭化水素基としては、例えば、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロオクチル基などの3～20員（好ましくは3～15員、さらに好ましくは3～12員）程度のシクロアルキル基、シクロプロペニル、シクロブテニル、シクロペンテニル、シクロヘキセニル基などの3～20員（好ましくは3～15員、さらに好ましくは3～10員）程度のシクロアルケニル基などの単環の脂環式炭化水素基；アダマンタン環、パーヒドロインデン環、デカリン環、パーヒドロフルオレン環、パーヒドロアントラセン環、パーヒドロフェナントレン環、トリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デカン環、パーヒドロアセナフテン環、パーヒドロフェナレン環、ノルボルナン環、ノルボルネン環など2～4環程度の橋かけ環式炭素環などを有する橋かけ環炭化水素基などが挙げられる。芳香族炭化水素基としては、フェニル、ナフチル基などの炭素数6～20（好ましくは6～14）程度の芳香族炭化水素基が挙げられる。

脂肪族炭化水素基と脂環式炭化水素基とが結合した炭化水素基には、シクロペンチルメチル、シクロヘキシルメチル、2-シクロヘキシルエチル基などのシクロアルキル-アルキル基（例えば、C<sub>3-20</sub>シクロアルキル-C<sub>1-4</sub>アルキル基など）が含まれる。また、脂肪族炭化水素基と芳香族炭化水素基とが結合した炭化水素基には、アラルキル基（例えば、C<sub>7-18</sub>アラルキル基など）、アルキル置換アリール基（例えば、1～4個程度のC<sub>1-4</sub>アルキル基が置換したフェニル基又はナフチル基など）などが含まれる。

前記脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基、及びこれらの結合した基は、置換基を有していてもよい。置換基としては反応を損なわないものであれば特に限定されない。このような置換基とし

て、例えば、ハロゲン原子（フッ素、塩素、臭素、ヨウ素）、置換オキシ基（例えば、メトキシ、エトキシ基などのアルコキシ基、シクロアルキルオキシ基、アリールオキシ基、アシルオキシ基、シリルオキシ基など）、置換オキシカルボニル基（例えば、アルキルオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基など）、アシル基（例えば、アセチル基などの脂肪族アシル基、アセトアセチル基、脂環式アシル基、芳香族アシル基）、脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基、複素環基などが挙げられる。

前記式（2）又は（2a）で表されるアダマンタンポリカルボン酸及びその誘導体において、Xが水素原子又は炭化水素基である場合は、アダマンタン骨格の1, 3, 5位にそれぞれ官能基（カルボキシ基又はその等価基）を有する3官能アダマンタン化合物を示し、XがR<sup>4</sup>、すなわち、Xが保護基で保護されていてもよいカルボキシ基又はハロゲン化カルボニル基である場合は、アダマンタン骨格の1, 3, 5, 7位にそれぞれ官能基（カルボキシ基又はその等価基）を有する4官能アダマンタン化合物を示している。

本発明では、Xは、水素原子、C<sub>1-6</sub>アルキル基、C<sub>6-14</sub>芳香族炭化水素基、又はR<sup>4</sup>であるのが好ましい。また、Xとして、特にR<sup>4</sup>を用いた場合には、4官能基アダマンタン化合物となるため、より高い架橋性を得ることができる点で好ましい。

式（2）中、R<sup>1</sup>～R<sup>4</sup>におけるカルボキシ基の保護基には、例えばアルコキシ基（メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、ブトキシ、イソブトキシ、s-ブトキシ、t-ブトキシ、ヘキシルオキシなどのC<sub>1-10</sub>アルコキシ基；メトキシメチルオキシ、メトキシエトキシメチルオキシ基などの（C<sub>1-4</sub>アルコキシ）<sub>1-2</sub>C<sub>1-4</sub>アルコキシ基など）、シクロアルキルオキシ基（シクロペンチルオキシ、シクロヘキシル

オキシなどのC<sub>3-20</sub>シクロアルキルオキシ基など)、テトラヒドロフラン  
ニルオキシ基、テトラヒドロピラニルオキシ基、アリールオキシ基(フ  
エノキシ、メチルフェノキシ基などのC<sub>6-20</sub>アリールオキシ基)、アラ  
ルキルオキシ基(ベンジルオキシ、ジフェニルメチルオキシ基などのC  
5 7-18アラルキルオキシ基)、トリアルキルシリルオキシ基(トリメチル  
シリルオキシ、トリエチルシリルオキシ基などのトリC<sub>1-4</sub>アルキルシ  
リルオキシ基)、置換基を有してもよいアミノ基(アミノ基;メチルア  
ミノ、ジメチルアミノ、エチルアミノ、ジエチルアミノなどのモノまた  
はジ置換C<sub>1-6</sub>アルキルアミノ基;ピロリジノ、ピペリジノ基などの環  
10 状アミノ基)、置換基を有してもよいヒドラジノ基[ヒドラジノ基、N  
-フェニルヒドラジノ基、アルコキシカルボニルヒドラジノ基(t-ブ  
トキシカルボニルヒドラジノ基などのC<sub>1-10</sub>アルコキシカルボニルヒド  
ラジノ基など)、アラルキルオキシカルボニルヒドラジノ基(ベンジル  
オキシカルボニルヒドラジノ基などのC<sub>7-18</sub>アラルキルオキシカルボニ  
15 ルヒドラジノ基)など]、アシルオキシ基(アセトキシ、プロピオニル  
オキシ基などのC<sub>1-10</sub>アシルオキシ基など)などが含まれる。カルボキ  
シル基の保護基は、これらに限定されず、有機合成の分野で用いられる  
他の保護基も使用できる。

ハロゲン化カルボニル基としては、塩化カルボニル基、臭化カルボニ  
20 ル基、フッ化カルボニル基、ヨウ化カルボニル基が挙げられる。

式(2)で表される化合物は、R<sup>1</sup>~R<sup>4</sup>がアルコキシカルボニル基や  
アリールオキシカルボニル基等の場合はアダマンタンポリカルボン酸エ  
ステルであり、R<sup>1</sup>~R<sup>4</sup>が置換基を有してもよいカルバモイル基の場合  
は、アダマンタンポリカルボン酸アミドであり、R<sup>1</sup>~R<sup>4</sup>がハロゲン化  
25 カルボニル基の場合はアダマンタンポリカルボン酸ハライドである。

好ましいR<sup>1</sup>~R<sup>4</sup>には、カルボキシル基、C<sub>1-6</sub>アルコキシカルボ

ニル基、 $(C_{1-4}アルコキシ)_{1-2}-C_{1-4}アルコキシカルボニル$ 基、  
N-置換カルバモイル基、テトラヒドロピラニルオキシカルボニル基、  
テトラヒドロフラニルオキシカルボニル基、アリアルオキシカルボニル  
基、トリアルキシルシリルオキシカルボニル基、ハロゲン化カルボニル基  
5 が含まれる。

Y<sup>1</sup>~Y<sup>4</sup>における2価の芳香族環式基に対応する芳香環には、単環ま  
たは多環の芳香族炭化水素環及び芳香族複素環が含まれる。単環の芳香  
族炭化水素環としては、ベンゼン環が挙げられる。多環の芳香族炭化水  
素環としては、例えば、ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレ  
ン環、フェナレン環などの2つ以上の芳香環がそれぞれ2個以上の原子  
10 を共有した縮合環構造をもつもの；ビフェニル環、ビフェニレン環、フ  
ルオレン環などの2つ以上の芳香環が単結合等の連結基や脂環式環を介  
して結合した構造のものなどが挙げられる。芳香族複素環としては、酸  
素原子、硫黄原子、窒素原子などのヘテロ原子を1または複数含む単環  
15 または多環の芳香族複素環が挙げられる。芳香族複素環の具体例として  
は、フラン環、チオフエン環、ピリジン環、ピコリン環などの単環；キノ  
リン環、イソキノリン環、アクリジン環、フェナジン環などの多環な  
どが挙げられる。これらの芳香環は置換基を有していてもよい。前記置  
換基としては、Xにおける炭化水素基が有していてもよい置換基として  
20 例示のものが挙げられる。

本発明におけるアダマンタンポリカルボン酸及びその誘導体のうち3  
官能アダマンタン化合物（アダマンタントリカルボン酸及びその誘導体）  
には、3官能基全てがカルボキシル基である化合物、1つの官能基が  
保護基で保護されたカルボキシル基又はハロゲン化カルボニル基である  
25 化合物、2つの官能基が保護基で保護されたカルボキシル基又はハロゲ  
ン化カルボニル基である化合物、3官能基全てが保護基で保護されたカ

ルボキシシル基又はハロゲン化カルボニル基である化合物などが含まれる。  
。

3 官能基全てがカルボキシシル基である 3 官能アダマンタン化合物の代表的な例としては、1, 3, 5-アダマンタントリカルボン酸、7-メチル-1, 3, 5-アダマンタントリカルボン酸、7-フェニル-1, 3, 5-アダマンタントリカルボン酸、1, 3, 5-トリス(4-カルボキシフェニル)アダマンタン、1, 3, 5-トリス(4-カルボキシフェニル)-7-メチルアダマンタン、1, 3, 5-トリス(4-カルボキシフェニル)-7-フェニルアダマンタンなどが挙げられる。

1 つの官能基が保護基で保護されたカルボキシシル基又はハロゲン化カルボニル基である 3 官能アダマンタン化合物の代表的な例としては、1-メトキシカルボニル-3, 5-アダマンタンジカルボン酸、1-(t-ブトキシカルボニル)-3, 5-アダマンタンジカルボン酸、1-テトラヒドロピラニル (THP) オキシカルボニル-3, 5-アダマンタンジカルボン酸、1-フェノキシカルボニル-3, 5-アダマンタンジカルボン酸、1-メトキシメチル (MEM) オキシカルボニル-3, 5-アダマンタンジカルボン酸、1-トリメチルシリル (TMS) オキシカルボニル-3, 5-アダマンタンジカルボン酸、1, 3-ジカルボキシ-5-アダマンタンカルボン酸クロリド、1-ジエチルカルバモイル-3, 5-アダマンタンジカルボン酸、1-ピロリジニルカルボニル-3, 5-アダマンタンジカルボン酸、1, 3-ビス(4-カルボキシフェニル)-5-(4-メトキシカルボニルフェニル)アダマンタンなどが挙げられる。

2 つの官能基が保護基で保護されたカルボキシシル基又はハロゲン化カルボニル基である 3 官能アダマンタン化合物の代表的な例としては、1, 3-ビス(メトキシカルボニル)-5-アダマンタンモノカルボン酸

、 1, 3-ビス (t-ブトキシカルボニル) - 5-アダマンタンモノカルボン酸、 1, 3-ビス (テトラヒドロピラニル (THP) オキシカルボニル) - 5-アダマンタンモノカルボン酸、 1, 3-ビス (フェノキシカルボニル) - 5-アダマンタンモノカルボン酸、 1, 3-ビス (メ  
5 トキシメチル (MEM) オキシカルボニル) - 5-アダマンタンモノカルボン酸、 1, 3-ビス (トリメチルシリル (TMS) オキシカルボニル) - 5-アダマンタンモノカルボン酸、 1-カルボキシ-3, 5-アダマンタンジカルボン酸ジクロリド、 1, 3-ビス (ジエチルカルバモイル) - 5-アダマンタンモノカルボン酸、 1, 3-ビス (1-ピロリ  
10 ジニルカルボニル) - 5-アダマンタンモノカルボン酸、 1-(4-カルボキシフェニル) - 3, 5-ビス (4-メトキシカルボニルフェニル) - アダマンタンなどが挙げられる。

3官能基全てが保護基で保護されたカルボキシル基又はハロゲン化カルボニル基である3官能アダマンタン化合物の代表的な例としては、例  
15 えば、1, 3, 5-トリス (メトキシカルボニル) アダマンタン、1, 3, 5-トリス (t-ブトキシカルボニル) アダマンタン、1, 3, 5-トリス (テトラヒドロピラニル (THP) オキシカルボニル) アダマンタン、1, 3, 5-トリス (フェノキシカルボニル) アダマンタン、  
1, 3, 5-トリス (メトキシメチル (MEM) オキシカルボニル) ア  
20 ダマンタン、1, 3, 5-トリス (トリメチルシリル (TMS) オキシカルボニル) アダマンタン、1, 3, 5-アダマンタントリカルボン酸トリクロリド、1, 3, 5-トリス (ジエチルカルバモイル) アダマンタン、1, 3, 5-トリス (1-ピロリジニルカルボニル) アダマンタン、1, 3, 5-トリス (4-メトキシカルボニルフェニル) アダマン  
25 タンなどが含まれる。

本発明におけるアダマンタンポリカルボン酸及びその誘導体のうち4

官能アダマンタン化合物（アダマンタンテトラカルボン酸及びその誘導体）には、4官能基全てがカルボキシル基である化合物、1つの官能基が保護基で保護されたカルボキシル基又はハロゲン化カルボニル基である化合物、2つの官能基が保護基で保護されたカルボキシル基又はハロゲン化カルボニル基である化合物、3つの官能基が保護基で保護されたカルボキシル基又はハロゲン化カルボニル基である化合物、4官能基全てが保護基で保護されたカルボキシル基又はハロゲン化カルボニル基である化合物などが含まれる。

4官能基全てがカルボキシル基である4官能アダマンタン化合物の代表的な例としては、1, 3, 5, 7-アダマンタンテトラカルボン酸、1, 3, 5, 7-テトラキス（4-カルボキシフェニル）アダマンタンなどが挙げられる。

1つの官能基が保護基で保護されたカルボキシル基又はハロゲン化カルボニル基である4官能アダマンタン化合物の代表的な例としては、1-メトキシカルボニル-3, 5, 7-アダマンタントリカルボン酸、1-(t-ブトキシカルボニル)-3, 5, 7-アダマンタントリカルボン酸、1-テトラヒドロピラニル（THP）オキシカルボニル-3, 5, 7-アダマンタントリカルボン酸、1-フェノキシカルボニル-3, 5, 7-アダマンタントリカルボン酸、1-メトキシメチル（MEM）オキシカルボニル-3, 5, 7-アダマンタントリカルボン酸、1-トリメチルシリル（TMS）オキシカルボニル-3, 5, 7-アダマンタントリカルボン酸、1, 3, 5-トリカルボキシ-7-アダマンタンカルボン酸クロリド、1-ジエチルカルバモイル-3, 5, 7-アダマンタントリカルボン酸、1-(1-ピロリジニルカルボニル)-3, 5, 7-アダマンタントリカルボン酸、1, 3, 5-トリス（4-カルボキシフェニル）-7-(4-メトキシカルボニルフェニル）アダマンタン



などが挙げられる。

2つの官能基が保護基で保護されたカルボキシル基又はハロゲン化カルボニル基である4官能アダマンタン化合物の代表的な例としては、1, 3-ビス(メトキシカルボニル)-5, 7-アダマンタンジカルボン酸、1, 3-ビス(t-ブトキシカルボニル)-5, 7-アダマンタンジカルボン酸、1, 3-ビス(テトラヒドロピラニル(THP)オキシカルボニル)-5, 7-アダマンタンジカルボン酸、1, 3-ビス(フェノキシカルボニル)-5, 7-アダマンタンジカルボン酸、1, 3-ビス(メトキシメチル(MEM)オキシカルボニル)-5, 7-アダマンタンジカルボン酸、1, 3-ビス(トリメチルシリル(TMS)オキシカルボニル)-5, 7-アダマンタンジカルボン酸ジクロリド、1, 3-ビス(ジエチルカルバモイル)-5, 7-アダマンタンジカルボン酸、1, 3-ビス(1-ピロリジニルカルボニル)-5, 7-アダマンタンジカルボン酸、1, 3-ビス(4-カルボキシフェニル)-5, 7-ビス(4-メトキシカルボニルフェニル)アダマンタンなどが挙げられる。

3つの官能基が保護基で保護されたカルボキシル基又はハロゲン化カルボニル基である4官能アダマンタン化合物の代表的な例としては、1, 3, 5-トリス(メトキシカルボニル)-7-アダマンタンモノカルボン酸、1, 3, 5-トリス(t-ブトキシカルボニル)-7-アダマンタンモノカルボン酸、1, 3, 5-トリス(テトラヒドロピラニル(THP)オキシカルボニル)-7-アダマンタンモノカルボン酸、1, 3, 5-トリス(フェノキシカルボニル)-7-アダマンタンモノカルボン酸、1, 3, 5-トリス(メトキシメチル(MEM)オキシカルボニル)-7-アダマンタンモノカルボン酸、1, 3, 5-トリス(トリメチルシリル(TMS)オキシカルボニル)-7-アダマンタンモノカ

ルボン酸、1-カルボキシ-3, 5, 7-アダマンタントリカルボン酸  
トリクロリド、1, 3, 5-トリス（ジエチルカルバモイル）-7-ア  
ダマンタンモノカルボン酸、1, 3, 5-トリス（1-ピロリジニルカ  
ルボニル）-7-アダマンタンモノカルボン酸、1-（4-カルボキシ  
5 フェニル）-3, 5, 7-トリス（4-メトキシカルボニルフェニル）  
アダマンタンなどが挙げられる。

4官能基全てが保護基で保護されたカルボキシル基又はハロゲン化カ  
ルボニル基である4官能アダマンタン化合物の代表的な例としては、1  
、3, 5, 7-テトラキス（メトキシカルボニル）アダマンタン、1,  
10 3, 5, 7-テトラキス（t-ブトキシカルボニル）アダマンタン、1  
、3, 5, 7-テトラキス（テトラヒドロピラニル（THP）オキシカ  
ルボニル）アダマンタン、1, 3, 5, 7-テトラキス（フェノキシカ  
ルボニル）アダマンタン、1, 3, 5, 7-テトラキス（メトキシメチ  
ル（MEM）オキシカルボニル）アダマンタン、1, 3, 5, 7-テト  
15 ラキス（トリメチルシリル（TMS）オキシカルボニル）アダマンタ  
ン、1, 3, 5, 7-アダマンタンテトラカルボン酸テトラクロリド、1  
、3, 5, 7-テトラキス（ジエチルカルバモイル）アダマンタン、1  
、3, 5, 7-テトラキス（1-ピロリジニルカルボニル）アダマンタ  
ン、1, 3, 5, 7-テトラキス（4-メトキシカルボニルフェニル）  
20 アダマンタンなどが挙げられる。

これらのアダマンタンポリカルボン酸、アダマンタンカルボン酸誘導  
体は、それぞれ、単独で又は2種以上組み合わせて使用できる。

前記式（2）又は（2a）で表されるアダマンタンポリカルボン酸は  
、公知乃至慣用の方法により、又は公知の有機合成反応を利用すること  
25 により調製することができる。

絶縁膜形成材料には、上記以外の他の成分を含んでいてもよく、例え

ば、重合反応を促進するための触媒（硫酸などの酸触媒等）、溶液の粘性を高めるための増粘剤（エチレングリコール等）、重合後の分子量を調整するためのモノカルボン酸類（アダマンタンカルボン酸等）、重合後の架橋度を調整するためのジカルボン酸類（アダマンタンジカルボン酸等）、形成される絶縁被膜の基板密着性を高めるための密着促進剤（トリメトキシビニルシラン等）などを少量添加してもよい。

溶媒としては、アダマンタンポリカルボン酸類と芳香族ポリアミン誘導体との環形成反応を阻害するものでなければ特に限定されない。このような溶媒としては、例えば、脂肪族炭化水素（ヘキサン、ヘプタン、オクタンなど）、脂環式炭化水素（シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンなど）、芳香族炭化水素（ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、メシチレンなど）、ハロゲン化炭化水素（ジクロロメタン、ジクロロエタン、クロロホルム、四塩化炭素など）、アルコール類（メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、エチレングリコールなど）、エーテル類〔ジオキサン、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル（PGME）など〕、エステル類〔ギ酸エステル、酢酸エステル、プロピオン酸エステル、安息香酸エステル、γ-ブチロラクトン、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）など〕、ケトン類（アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノンなど）、カルボン酸類（ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸など）、非プロトン性極性溶媒（アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリルなどのニトリル類；ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、アセトアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドンなどのアミド類；ジメチルスルホキシドなどのスルホキシド類）などが挙げられる。これらの溶媒は単独で若しくは2種類以上

を混合して使用してもよい。

絶縁膜形成材料を構成する重合性組成物の調製法は、前記アダマンタンポリカルボン酸類と芳香族ポリアミン誘導体（モノマー成分）とを溶媒に完全に溶解しうる方法であれば特に限定されず、例えば、モノマー成分、溶媒、その他の成分からなる混合物を攪拌又は静置することにより行われる。アダマンタンポリカルボン酸類と芳香族ポリアミン誘導体の混合比は、形成する絶縁膜の機能に影響しない限り、使用する溶媒に対する溶解度に応じて任意の比率で使用できる。好ましい混合比は、アダマンタンポリカルボン酸類／芳香族ポリアミン誘導体（モル比）＝10／90～60／40、より好ましくは20／80～50／50程度である。

アダマンタンポリカルボン酸類と芳香族ポリアミン誘導体とを合計した量（モノマー総量）の溶媒に対する濃度は、使用する溶媒に対する溶解度に応じて任意に選択され、全モノマー濃度として、例えば5～70重量%、好ましくは10～60重量%程度である。前記芳香族ポリアミン誘導体を含む絶縁膜形成材料によれば、溶媒への溶解度の向上により高濃度のモノマー成分を溶解することができる。高濃度のモノマー成分を溶解した絶縁膜形成材料により形成される絶縁膜は、膜厚を大きくすることができるため優れた電気的特性を示し、種々の半導体製造プロセスに対応した膜厚を有する絶縁膜を形成することができる。

溶解は、芳香族ポリアミン誘導体が酸化されない限度において、例えば空気雰囲気下で行われ、好ましくは窒素、アルゴンなどの不活性ガス雰囲気下で行われる。溶解させる温度は、特に限定されず、モノマーの溶解性や溶媒の沸点に応じて加熱してもよく、例えば0～200℃、好ましくは10～150℃程度である。

なお、絶縁膜形成材料としては、高い架橋度により高耐熱性を発揮し

うる絶縁膜が得られるため、アダマンタンポリカルボン酸類と芳香族ポリアミン誘導体との重縮合生成物（ポリベンズアゾール）を利用することが考えられる。しかし、このようなポリベンズアゾールは、高い架橋性を有するため溶媒への溶解性が低く、塗布により薄膜を形成するための絶縁膜形成材料に用いることは困難であった。これに対し、前記芳香族ポリアミン誘導体を含む絶縁膜形成材料は、上記溶媒にモノマー成分が完全に溶解されているため、そのまま塗布液として基材上に塗布した後、重合させて、高架橋型ポリベンズアゾールからなる絶縁膜を容易に形成することができる。

- 10 絶縁膜形成材料と塗布する基材としては、例えば、シリコンウェハー、金属基板、セラミック基板などが挙げられる。塗布方法としては、特に限定されず、スピスコート法、ディップコート法、スプレー法などの慣用の方法を用いることができる。

- 15 加熱温度は、用いる重合性成分が重合する温度であれば特に制限されないが、例えば100～500℃、好ましくは150～450℃程度であり、一定温度又は段階的温度勾配が付されてもよい。加熱は、形成される薄膜の性能に影響がない限り、例えば空気雰囲気下で行われてもよく、好ましくは不活性ガス（窒素、アルゴンなど）雰囲気下、又は真空雰囲気下で行われる。

- 20 加熱により、絶縁膜形成材料に含まれるアダマンタンポリカルボン酸類と芳香族ポリアミン誘導体とが、通常、カルボキシル基の保護基及び／又はアミノ基の保護基の脱離を伴って重縮合し、重合生成物としてアダマンタン骨格含有ポリベンズアゾール類（イミダゾール、オキサゾール、チアゾール類）等が形成される。

- 25 加熱により形成された絶縁膜は、絶縁膜形成材料から形成された重合体に含まれるアダマンタン環、芳香環、及びアゾール環又は6員の含窒

素環（重縮合部分に形成される環）を主な構成単位として含んでいる。  
上記の絶縁膜は、例えば、3つの官能基を有するアダマンタンポリカル  
ボン酸を用いることにより、3次元構造を有するアダマンタン化合物と  
2次元構造を有する芳香族ポリアミンとが結合して、アダマンタン骨格  
5 を頂点（架橋点）として3方向に架橋した構造（3つの6角形が互いに  
2頂点又は2辺を共有してなるユニット）を有する高架橋型高分子膜が  
形成される。また、4つの官能基を有するアダマンタンポリカルボン酸  
を用いることにより、アダマンタン骨格を頂点（架橋点）として4方向  
に架橋した構造（3つの6角形が互いに2辺を共有してなるユニット）  
10 を有する網目状の高分子膜を形成することができる。このような絶縁膜  
は、内部に多数の分子レベルの空孔を均一に分散して有するため優れた  
比誘電率を有することができる。

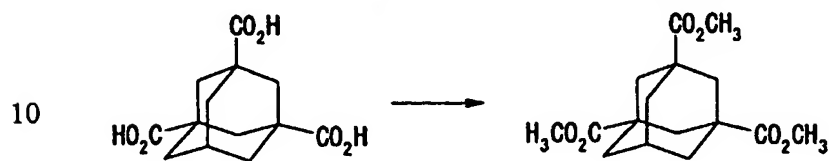
加熱により形成された絶縁膜の膜厚は、例えば50nm以上（50～  
2000nm程度）、好ましくは100nm以上（100～2000nm  
15 m程度）、より好ましくは300nm以上（300～2000nm程度）  
）である。上記の絶縁形成材料によれば、モノマー濃度の高い塗布液を  
得ることができるため、ポリベンズアゾール類からなる絶縁膜であって  
も上記のような膜厚を実現することができる。50nm未満では、リー  
ク電流が発生するなどの電気的特性に悪影響を及ぼしたり、半導体製造  
20 工程における化学的機械研磨（CMP）による膜の平坦化が困難となる  
などの問題が生じやすいため、特に層間絶縁膜用途としては適さない。

上記の絶縁膜は、低誘電率且つ高耐熱性の絶縁膜を形成することがで  
きる。絶縁膜は、例えば、半導体装置等の電子材料部品における絶縁被  
膜として使用することができ、特に層間絶縁膜として有用である。

以下に、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。なお、赤外線吸収スペクトルデータにおける「s」、「m」、「w」は、各記号の前に記された波長の吸収強度を示し、それぞれ「強い」、「中程度」、「弱い」吸収があったことを意味している。高分子膜の膜厚は、エリプソメーターを用いて測定した。

#### 合成例 1

1, 3, 5-アダマンタントリカルボン酸トリメチルエステルの合成



15 攪拌機、冷却管、温度計を備えた200mlフラスコに、1, 3, 5-アダマンタントリカルボン酸26.8g(100mmol)、メタノール100ml、硫酸0.49g(5mmol)を加え、窒素雰囲気下にて3時間加熱還流させた。これを室温まで冷却させた後、減圧下メタノールを除去し、反応混合物を酢酸エチルに溶解して得られた溶液を、10%炭酸ナトリウム水溶液、水で洗浄し、残存の酸成分を除去した。得られた酢酸エチル溶液から、減圧下酢酸エチルを除去して、1, 3, 5-アダマンタントリカルボン酸トリメチルエステル27.3g(88mmol)を得た(収率88%)。

#### [NMRスペクトルデータ]

$^1\text{H-NMR}$  (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm) : 1.84 (m, 6H), 2.01 (m, 6H), 2.30 (m, 1H), 3.65 (m, 9H)

25  $^{13}\text{C-NMR}$  (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm) : 27.86, 37.06, 39.11, 41.28, 51.91, 176.40

#### 実施例 1

3, 3'-ジアミノベンジジンテトライソプロパノイミン [N, N', N'', N'''-テトライソプロピリデン-3, 4, 3', 4'-ビフェニルテトラアミン] の合成



脱水剤としてモレキュラシーブス 4 A を加えたソックスレー抽出器、  
 攪拌機、冷却管、温度計を備えた 200 ml フラスコに、3, 3'-ジ  
 アミノベンジジン 21.4 g (100 mmol) とアセトン 100 ml  
 10、p-トルエンスルホン酸・1水和物 0.95 g (5 mmol) を加え  
 、窒素雰囲気下にて 3 時間加熱還流させた。これを室温まで冷却させた  
 後、減圧下アセトンを除去したものに酢酸エチルを加え、水、10%炭  
 酸ナトリウム水溶液にて洗浄することで残存の酸成分を除去した。この  
 溶液から、減圧下酢酸エチルを除去した後、シリカゲルクロマトグラフ  
 15ィーにて精製することで、目的の 3, 3'-ジアミノベンジジンテトラ  
 イソプロパノイミン [N, N', N'', N'''-テトライソプロピリ  
 デン-3, 4, 3', 4'-ビフェニルテトラアミン] 28.5 g (7  
 6 mmol) を得た (収率 76%)。

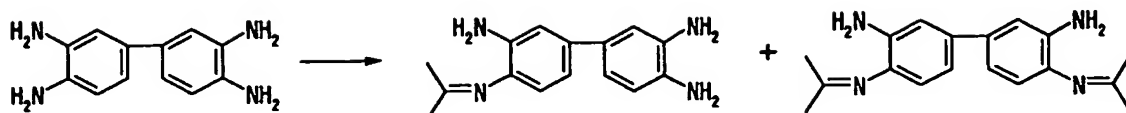
赤外線吸収スペクトルデータ (cm<sup>-1</sup>) : 1627 (C=N)

20 MS : 375 (M+H), 359, 333, 324

## 実施例 2

3, 3'-ジアミノベンジジンモノイソプロパノイミン [N'-イソ  
 プロピリデン-3, 4, 3', 4'-ビフェニルテトラアミン] 及び 3  
 , 3'-ジアミノベンジジンジイソプロパノイミン [N', N'''-  
 25ジイソプロピリデン-3, 4, 3', 4'-ビフェニルテトラアミン]  
 の合成





脱水剤としてモレキュラシーブス 4 A を加えたソックスレー抽出器、  
 攪拌機、冷却管、温度計を備えた 200 ml フラスコに、3, 3' - ジ  
 アミノベンジジン 21.4 g (100 mmol) とアセトン 100 ml  
 、酢酸 3.0 g (50 mmol) を加え、窒素雰囲気下にて 3 時間加熱  
 還流させた。これを室温まで冷却させた後、減圧下アセトンを除去した  
 ものを、シリカゲルクロマトグラフィーにて精製することで、目的の 3  
 , 3' - ジアミノベンジジンモノイソプロパノイミン [N' - イソプロ  
 ピリデン - 3, 4, 3', 4' - ビフェニルテトラアミン] 16.5 g  
 (65 mmol) と、3, 3' - ジアミノベンジジンジイソプロパノイ  
 ミン [N', N' ' - ジイソプロピリデン - 3, 4, 3', 4' - ビ  
 フェニルテトラアミン] 4.7 g (16 mmol) を得た。

[3, 3' - ジアミノベンジジンモノイソプロパノイミンのスペクト  
 ルデータ]

赤外線吸収スペクトルデータ ( $\text{cm}^{-1}$ ) : 1628 (C=N)

MS : 255 (M+H), 238, 198

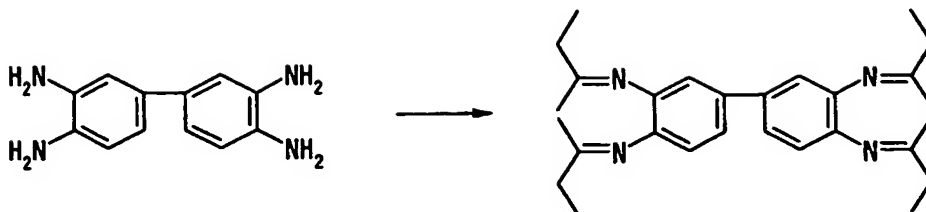
[3, 3' - ジアミノベンジジンジイソプロパノイミンのスペクトルデ  
 ータ]

赤外線吸収スペクトルデータ ( $\text{cm}^{-1}$ ) : 1627 (C=N)

MS : 295 (M+H), 278, 238

### 実施例 3

3, 3' - ジアミノベンジジンジイソブチルイミン [N, N', N''  
 , N' ' ' - テトライソブチリデン - 3, 4, 3', 4' - ビフェニル  
 テトラアミン] の合成



- 5 脱水剤としてモレキュラシーブス 4 A を加えたソックスレー抽出器、  
 攪拌機、冷却管、温度計を備えた 200 ml フラスコに、3, 3'-ジ  
 アミノベンジジン 21.4 g (100 mmol) とメチルエチルケトン  
 100 ml、p-トルエンスルホン酸・1水和物 0.95 g (5 mmol)  
 10 を加え、窒素雰囲気下にて 60℃ で 5 時間攪拌させた。これを室温  
 まで冷却させた後、減圧下メチルエチルケトンを除去したものに酢酸エ  
 チルを加え、水、10%炭酸ナトリウム水溶液にて洗浄することで残存  
 の酸成分を除去した。この溶液から、減圧下酢酸エチルを除去した後、  
 シリカゲルクロマトグラフィーにて精製することで、目的の 3, 3'-  
 15 ジアミノベンジジントトライソブチルイミン [N, N', N'', N'''-  
 ' -テトライソブチリデン-3, 4, 3', 4'-ビフェニルテトラア  
 ミン] 30.1 g (70 mmol) を得た。

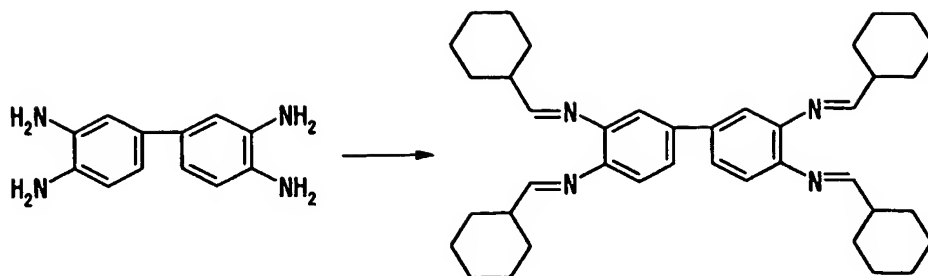
赤外線吸収スペクトルデータ (cm<sup>-1</sup>) : 1630 (C=N)

MS : 431 (M+H), 375

#### 実施例 4

- 20 3, 3'-ジアミノベンジジントラシクロヘキサノメチルイミン [N, N', N'', N'''-  
 テトラシクロヘキサノメチリデン-3, 4, 3', 4'-ビフェニルテトラア  
 ミン] の合成

35



5

Dean-Stark装置、攪拌機、冷却管、温度計を備えた200  
mlフラスコに、3,3'-ジアミノベンジジン21.4g (100mmol)とトルエン100ml、シクロヘキサンカルボキシアルデヒド  
67.3g (600mmol)、p-トルエンスルホン酸・1水和物0  
10.95g (5mmol)を加え、窒素雰囲気下にて8時間加熱還流させ  
た。これを室温まで冷却させた後、減圧下トルエンを除去したものに酢  
酸エチルを加え、水、10%炭酸ナトリウム水溶液にて洗浄すること  
で残存の酸成分を除去した。この溶液から、減圧下酢酸エチルを除去した  
後、シリカゲルクロマトグラフィーにて精製することで、目的の3,3'  
15'-ジアミノベンジジントラシクロヘキサノメチリデン-3,4,3',4'-  
ビフェニルテトラアミン]42.5g (72mmol)を得た。

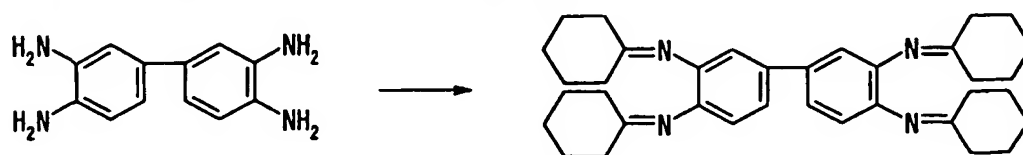
赤外線吸収スペクトルデータ ( $\text{cm}^{-1}$ ) : 1629 (C=N)

MS : 591 (M+H), 495

20

#### 実施例5

3,3'-ジアミノベンジジントラシクロヘキサノイミン [N, N', N'', N'''-テトラシクロヘキシリデン-3,4,3',4'-  
ビフェニルテトラアミン] の合成



25

5 攪拌機、冷却管、温度計を備えた200mlフラスコに、3, 3'-ジ  
 アミノベンジジン21.4g (100mmol) とシクロヘキサノン  
 100ml を加え、窒素雰囲気下60℃にて2時間還流させた。これを  
 室温まで冷却させた後、減圧下シクロヘキサノンを除去したものを、シ  
 リカゲルクロマトグラフィーにて精製することで、目的の3, 3'-ジ  
 アミノベンジジントトラシクロヘキサノイミン [N, N', N'', N'  
 ' -テトラシクロヘキシリデン-3, 4, 3', 4'-ビフェニルテ  
 トラアミン] 48.1g (90mmol) を得た。

赤外線吸収スペクトルデータ (cm<sup>-1</sup>) : 1636 (C=N)

10 MS : 535 (M+H), 491, 453

#### 実施例 6

3, 3'-ジヒドロキシベンジジンジイソプロパノイミン [N, N'-  
 ジイソプロピリデン-3, 3'-ジヒドロキシベンジジン] の合成



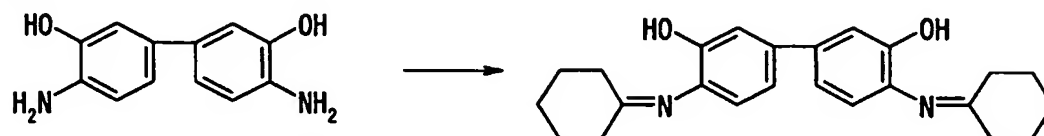
脱水剤としてモレキュラシーブス4Aを加えたソックスレー抽出器、  
 攪拌機、冷却管、温度計を備えた300mlフラスコに、3, 3'-ジ  
 ヒドロキシベンジジン21.6g (100mmol) とアセトン100  
 20 ml、ジメチルアセトアミド100ml、p-トルエンスルホン酸・1  
 水和物0.95g (5mmol) を加え、窒素雰囲気下60℃にて8時  
 間攪拌させた。これを室温まで冷却させた後、減圧下アセトンとジメチ  
 ルアセトアミドを除去したものを、シリカゲルクロマトグラフィーにて  
 精製することで、目的の3, 3'-ジヒドロキシベンジジンジイソプロ  
 25 パノイミン [N, N'-ジイソプロピリデン-3, 3'-ジヒドロキシ  
 ベンジジン] 21.3g (72mmol) を得た。

赤外線吸収スペクトルデータ ( $\text{cm}^{-1}$ ) : 1628 ( $\text{C}=\text{N}$ )

MS : 297 ( $\text{M}+\text{H}$ ) , 279 , 240

#### 実施例 7

3, 3' - ジヒドロキシベンジジンジシクロヘキサノイミン [N, N' - ジシクロヘキシリデン-3, 3' - ジヒドロキシベンジジン] の合成



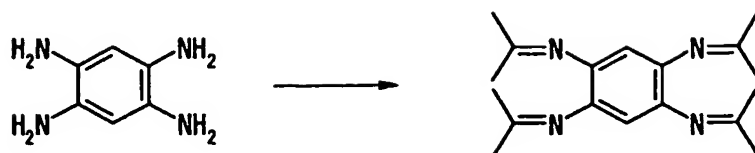
脱水剤としてモレキュラシーブス 4 A を加えたソックスレー抽出器、  
 10 攪拌機、冷却管、温度計を備えた 300 ml フラスコに、3, 3' - ジ  
 ヒドロキシベンジジン 21.6 g (100 mmol) とシクロヘキサノ  
 ン 100 ml、ジメチルアセトアミド 100 ml、p-トルエンスルホ  
 ン酸・1水和物 0.95 g (5 mmol) を加え、窒素雰囲気下 60℃  
 15 にて 8 時間攪拌させた。これを室温まで冷却させた後、減圧下シクロヘ  
 キサノンとジメチルアセトアミドを除去したものを、シリカゲルクロマ  
 トグラフィーにて精製することで、目的の 3, 3' - ジヒドロキシベン  
 ジジンジシクロヘキサノイミン [N, N' - ジシクロヘキシリデン-3,  
 3' - ジヒドロキシベンジジン] 32.0 g (85 mmol) を得た。  
 。

赤外線吸収スペクトルデータ ( $\text{cm}^{-1}$ ) : 1637 ( $\text{C}=\text{N}$ )

MS : 377 ( $\text{M}+\text{H}$ ) , 295

#### 実施例 8

1, 2, 4, 5 - ベンゼンテトラアミンテトライソプロパノイミン [N, N', N'', N''' - テトライソプロピリデン-1, 2, 4, 5 - ベンゼンテトラアミン] の合成



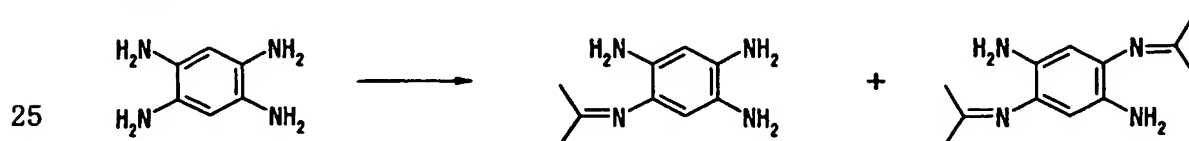
- 脱水剤としてモレキュラシーブス 4 A を加えたソックスレー抽出器、
- 5 攪拌機、冷却管、温度計を備えた 200 ml フラスコに、1, 2, 4, 5-ベンゼンテトラアミン 13.8 g (100 mmol) とアセトン 100 ml、p-トルエンスルホン酸・1水和物 0.95 g (5 mmol) を加え、窒素雰囲気下にて 5 時間加熱還流させた。これを室温まで冷却させた後、減圧下アセトンを除去したものに酢酸エチルを加え、水、
- 10 10% 炭酸ナトリウム水溶液にて洗浄することで残存の酸成分を除去した。この溶液から、減圧下酢酸エチルを除去した後、シリカゲルクロマトグラフィーにて精製することで、目的の 1, 2, 4, 5-ベンゼンテトラアミンテトライソプロパノイミン [N, N', N'', N'''-テトライソプロピリデン-1, 2, 4, 5-ベンゼンテトラアミン] 20.9 g (70 mmol) を得た。

赤外線吸収スペクトルデータ ( $\text{cm}^{-1}$ ) : 1628 (C=N)

MS : 299 (M+H), 257

#### 実施例 9

- 1, 2, 4, 5-ベンゼンテトラアミンモノイソプロパノイミン [N-イソプロピリデン-1, 2, 4, 5-ベンゼンテトラアミン] 及び、
- 20 1, 2, 4, 5-ベンゼンテトラアミンジイソプロパノイミン [N, N''-ジイソプロピリデン-1, 2, 4, 5-ベンゼンテトラアミン] の合成



脱水剤としてモレキュラシーブス 4 A を加えたソックスレー抽出器、

5 攪拌機、冷却管、温度計を備えた 200 ml フラスコに、1, 2, 4, 5-ベンゼンテトラアミン 13.8 g (100 mmol) とアセトン 100 ml、酢酸 3.0 g (50 mmol) を加え、窒素雰囲気下にて 3 時間加熱還流させた。これを室温まで冷却させた後、減圧下アセトンを除去したものを、シリカゲルクロマトグラフィーにて精製することで、  
 10 目的の 1, 2, 4, 5-ベンゼンテトラアミンモノイソプロパノイミン [N-イソプロピリデン-1, 2, 4, 5-ベンゼンテトラアミン] 7.5 g (42 mmol) と、1, 2, 4, 5-ベンゼンテトラアミンジイソプロパノイミン [N, N'-ジイソプロピリデン-1, 2, 4, 5-ベンゼンテトラアミン] 3.9 g (18 mmol) を得た。

[1, 2, 4, 5-ベンゼンテトラアミンモノイソプロパノイミンのスペクトルデータ]

赤外線吸収スペクトルデータ ( $\text{cm}^{-1}$ ) : 1628 (C=N)

MS : 179 (M+H), 137

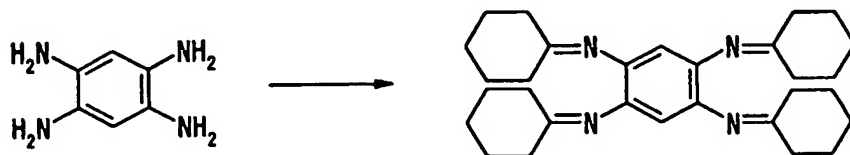
15 [1, 2, 4, 5-ベンゼンテトラアミンジイソプロパノイミンのスペクトルデータ]

赤外線吸収スペクトルデータ ( $\text{cm}^{-1}$ ) : 1627 (C=N)

MS : 219 (M+H), 177

#### 実施例 10

20 1, 2, 4, 5-ベンゼンテトラアミンテトラシクロヘキサノイミン [N, N', N'', N'''-テトラシクロプロピリデン-1, 2, 4, 5-ベンゼンテトラアミン] の合成



攪拌機、冷却管、温度計を備えた 200 ml フラスコに、1, 2, 4

、5-ベンゼンテトラアミン 13.8 g (100 mmol) とシクロヘキサノン 100 ml を加え、窒素雰囲気下 60℃ にて 4 時間攪拌させた。これを室温まで冷却させた後、減圧下シクロヘキサノン除去したもの、シリカゲルクロマトグラフィーにて精製することで、目的の 1, 2, 4, 5-ベンゼンテトラアミンテトラシクロヘキサノイミン [N, N', N'', N'''-テトラシクロプロピリデン-1, 2, 4, 5-ベンゼンテトラアミン] 39.4 g (86 mmol) を得た。

赤外線吸収スペクトルデータ ( $\text{cm}^{-1}$ ) : 1636 ( $\text{C}=\text{N}$ )

MS : 459 ( $\text{M}+\text{H}$ ) , 377

#### 10 実施例 11

4, 6-ジアミノレゾルシノールジイソプロパノイミン [N, N'-ジイソプロピリデン-2, 4-ジヒドロキシー-1, 5-ベンゼンジアミン] の合成



脱水剤としてモレキュラーシーブス 4A を加えたソックスレー抽出器、攪拌機、冷却管、温度計を備えた 300 ml フラスコに、4, 6-ジアミノレゾルシノール 14.0 g (100 mmol) とアセトン 100 ml、ジメチルアセトアミド 100 ml、p-トルエンスルホン酸・1水和物 0.95 g (5 mmol) を加え、窒素雰囲気下 60℃ にて 6 時間攪拌させた。これを室温まで冷却させた後、減圧下アセトンとジメチルアセトアミドを除去したものを、シリカゲルクロマトグラフィーにて精製することで、目的の 4, 6-ジアミノレゾルシノールジイソプロパノイミン [N, N'-ジイソプロピリデン-2, 4-ジヒドロキシー-1, 5-ベンゼンジアミン] 16.5 g (75 mmol) を得た。

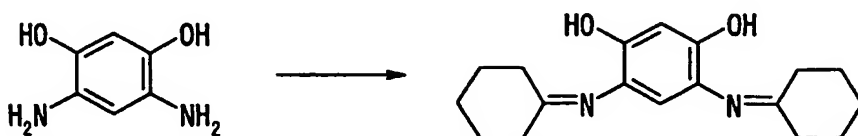


赤外線吸収スペクトルデータ ( $\text{cm}^{-1}$ ) : 1628 ( $\text{C}=\text{N}$ )

MS : 221 ( $\text{M}+\text{H}$ ) , 179

### 実施例 12

4, 6-ジアミノレゾルシノールジシクロヘキサノイミン [N, N'-ジシクロヘキシリデン-2, 4-ジヒドロキシー-1, 5-ベンゼンジアミン] の合成



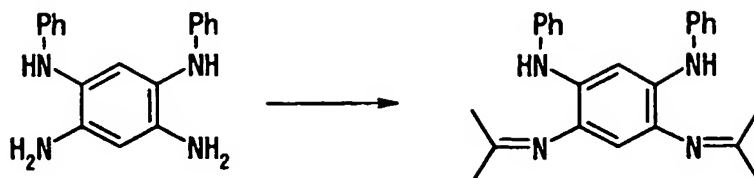
脱水剤としてモレキュラシープス 4A を加えたソックスレー抽出器、  
 10 攪拌機、冷却管、温度計を備えた 300 ml フラスコに、4, 6-ジア  
 ミノレゾルシノール 14.0 g (100 mmol) とシクロヘキサノン  
 100 ml、ジメチルアセトアミド 100 ml、p-トルエンスルホン  
 酸・1水和物 0.95 g (5 mmol) を加え、窒素雰囲気下 60℃ に  
 て 6 時間攪拌させた。これを室温まで冷却させた後、減圧下シクロヘキ  
 15 サノンとジメチルアセトアミドを除去したものを、シリカゲルクロマト  
 グラフィーにて精製することで、目的の 4, 6-ジアミノレゾルシノー  
 ルジシクロヘキサノイミン [N, N'-ジシクロヘキシリデン-2, 4-  
 ジヒドロキシー-1, 5-ベンゼンジアミン] 23.4 g (78 mmol)  
 1) を得た。

20 赤外線吸収スペクトルデータ ( $\text{cm}^{-1}$ ) : 1638 ( $\text{C}=\text{N}$ )

MS : 301 ( $\text{M}+\text{H}$ ) , 219

### 実施例 13

1, 3-ジアニリノ-4, 6-ジアミノベンゼンジイソプロパノイミ  
 ン [N, N', N''-ジイソプロピリデン-N', N''-ジフェニル-1  
 25 , 2, 4, 5-ベンゼンテトラアミン] の合成



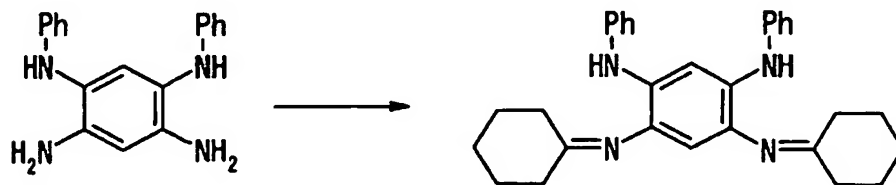
- 5 脱水剤としてモレキュラシーブス 4 A を加えたソックスレー抽出器、  
 攪拌機、冷却管、温度計を備えた 300 ml フラスコに、1, 3-ジア  
 ニリノー 4, 6-ジアミノベンゼン 29.0 g (100 mmol) とア  
 セトン 100 ml、ジメチルアセトアミド 100 ml、p-トルエンス  
 ルホン酸・1水和物 0.95 g (5 mmol) を加え、窒素雰囲気下 6  
 10 0℃にて 8 時間攪拌させた。これを室温まで冷却させた後、減圧下アセ  
 トンとジメチルアセトアミドを除去したものを、シリカゲルクロマトグ  
 ラフィーにて精製することで、目的の 1, 3-ジアニリノー 4, 6-ジ  
 アミノベンゼンジイソプロパノイミン [N, N' ' ' -ジイソプロピリ  
 デン-N', N'' -ジフェニル-1, 2, 4, 5-ベンゼンテトラアミ  
 15 ン] 27.0 g (73 mmol) を得た。

赤外線吸収スペクトルデータ (cm<sup>-1</sup>) : 1630 (C=N)

MS : 371 (M+H), 329

#### 実施例 14

- 1, 3-ジアニリノー 4, 6-ジアミノベンゼンジシクロヘキサノイ  
 20 ミン [N, N' ' ' -ジシクロヘキシリデン-N', N'' -ジフェニル  
 -1, 2, 4, 5-ベンゼンテトラアミン] の合成



- 25 脱水剤としてモレキュラシーブス 4 A を加えたソックスレー抽出器、  
 攪拌機、冷却管、温度計を備えた 300 ml フラスコに、1, 3-ジア

ニリノー４，６－ジアミノベンゼン 29.0 g (100 mmol) とシクロヘキサノン 100 ml、ジメチルアセトアミド 100 ml、p-トルエンスルホン酸・1水和物 0.95 g (5 mmol) を加え、窒素雰囲気下 60℃にて 8 時間攪拌させた。これを室温まで冷却させた後、減圧下シクロヘキサノンとジメチルアセトアミドを除去したものを、シリカゲルクロマトグラフィーにて精製することで、目的の 1,3-ジアニリノー４，６－ジアミノベンゼンジシクロヘキサノイミン [N, N' ' ' -ジシクロヘキシリデン-N', N'' -ジフェニル-1, 2, 4, 5-ベンゼンテトラアミン] 31.5 g (70 mmol) を得た。

10 赤外線吸収スペクトルデータ (cm<sup>-1</sup>) : 1639 (C=N)

MS : 451 (M+H), 369

#### 実施例 15

合成例 1 で得られた 1, 3, 5-アダマンタントリカルボン酸トリメチルエステル 2.48 g (8 mmol) と実施例 5 で得られた 3, 3' -ジアミノベンジジンテトラシクロヘキサノイミン [N, N', N'', N' ' ' -テトラシクロヘキシリデン-3, 4, 3', 4'-ビフェニルテトラアミン] 6.42 g (12 mmol) を、窒素雰囲気下、室温にてメシチレン 100 g に溶解させて、モノマー濃度 8.2 重量%の塗布液を調製した。この塗布液を細孔径 0.1 ミクロンのフィルターを通した後、8 インチのシリコンウェハ上にスピンコートした。これを窒素雰囲気下、300℃で 30 分間加熱した後、さらに 400℃で 30 分間加熱して膜を形成した。こうして得られた高分子膜の赤外線吸収スペクトルを測定したところ、図 1 に示される赤外線吸収スペクトルデータにより、目的の架橋ポリベンズイミダゾール膜が形成されていることを確認した。得られた膜の膜厚は 300 nm であった。

赤外線吸収スペクトルデータ (cm<sup>-1</sup>) :

805 (m), 1280 (m), 1403 (m), 1450 (s),  
1522 (w), 1625 (w), 2857 (s), 2928 (s),  
3419 (w)

#### 比較例 1

- 5 実施例 15 において、1, 3, 5-アダマンタントリカルボン酸トリ  
メチルエステルの代わりに1, 3, 5-アダマンタントリカルボン酸を  
、N, N', N'', N' ' ' -テトラシクロヘキシリデン-3, 4, 3'  
' , 4' -ビフェニルテトラアミンの代わりに3, 3' -ジアミノベン  
ジジンを、それぞれ実施例 15 と同量使用したところ、溶媒（メシチレ  
10 ン）への溶解度が低かった。そのため、1, 3, 5-アダマンタントリ  
カルボン酸を0.54 g (2 mmol) 用い、3, 3' -ジアミノベン  
ジジンを0.64 g (3 mmol) 用いた以外は、実施例 15 と同様の  
操作を行い、モノマー濃度1.2重量%の塗布液を調製した。この塗布  
液を用い、実施例 5 と同様の操作を行って得られた高分子膜の赤外線吸  
15 収スペクトルを測定したところ、目的の架橋ポリベンズイミダゾール膜  
が形成されていることを確認した。得られた膜の膜厚は20 nm未満で  
あった。

#### 実施例 16

- 1, 3, 5, 7-アダマンタンテトラカルボン酸テトラメチルエステ  
20 ル4.42 g (12 mmol) と実施例 5 で得られた3, 3' -ジアミ  
ノベンジジンテトラシクロヘキサノイミン [N, N', N'', N' ' '  
-テトラシクロヘキシリデン-3, 4, 3' , 4' -ビフェニルテトラ  
アミン] 12.83 g (24 mmol) を、窒素雰囲気下、室温にてメ  
チルイソブチルケトン (MIBK) 100 g に溶解させて、モノマー濃  
25 度14.7重量%の塗布液を調製した。この塗布液を細孔径0.1ミク  
ロンのフィルターを通した後、8インチのシリコンウェハ上にスピッコ

ートした。これを窒素雰囲気下、300℃で30分間加熱した後、さらに400℃で30分間加熱して膜を形成した。こうして得られた高分子膜の赤外線吸収スペクトルを測定したところ、目的の架橋ポリベンズイミダゾール膜が形成されていることを確認した。得られた膜の膜厚は400nmであった。

#### 比較例 2

実施例 16 において、1, 3, 5, 7-アダマンタンテトラカルボン酸テトラメチルエステルの代わりに1, 3, 5, 7-アダマンタンテトラカルボン酸を、N, N', N'', N'''-テトラシクロヘキシリデン-3, 4, 3', 4'-ビフェニルテトラアミンの代わりに3, 3'-ジアミノベンジジン<sub>2</sub>を、それぞれ実施例 16 と同量使用したところ、溶媒（メチルイソブチルケトン：MIBK）への溶解度が低かった。そのため、1, 3, 5, 7-アダマンタンテトラカルボン酸を0.62g（2mmol）用い、3, 3'-ジアミノベンジジン<sub>2</sub>を0.86g（4mmol）用いた以外は、実施例 16 と同様の操作を行い、モノマー濃度1.5重量%の塗布液を調製した。この塗布液を用い、実施例 16 と同様の操作を行って得られた高分子膜の赤外線吸収スペクトルを測定したところ、目的の架橋ポリベンズイミダゾール膜が形成されていることを確認した。得られた膜の膜厚は20nm未満であった。

#### 実施例 17

1, 3, 5-アダマンタントリカルボン酸4.29g（16mmol）と実施例 1 で得られた3, 3'-ジアミノベンジジン<sub>2</sub>テトライソプロパノイミン[N, N', N'', N'''-テトライソプロピリデン-3, 4, 3', 4'-ビフェニルテトラアミン]8.99g（24mmol）を、窒素雰囲気下、室温にてジオキサン100gに溶解させて、モノマー濃度11.7重量%の塗布液を調製した。この塗布液を細孔径0

1 ミクロンのフィルターを通した後、8 インチのシリコンウェハ上に  
スピンコートした。これを窒素雰囲気下、300℃で30分間加熱した  
後、さらに400℃で30分間加熱して膜を形成した。こうして得られ  
た高分子膜の赤外線吸収スペクトルを測定したところ、目的の架橋ポリ  
5 ベンズイミダゾール膜が形成されていることを確認した。得られた膜の  
膜厚は360 nmであった。

#### 実施例 18

実施例 17 において、芳香族ポリアミン誘導体として、N, N', N"  
, N' ' ' -テトライソプロピリデン-3, 4, 3', 4' -ビフェ  
10 ニルテトラアミンの代わりに実施例 2 で得られた 3, 3' -ジアミノベ  
ンジジンモノイソプロパノイミン [N' -イソプロピリデン-3, 4,  
3', 4' -ビフェニルテトラアミン] 4.88 g (19.2 mmol)  
) 及び 3, 3' -ジアミノベンジジンジイソプロパノイミン [N', N'  
' ' ' -ジイソプロピリデン-3, 4, 3', 4' -ビフェニルテトラ  
15 アミン] 1.41 g (4.8 mmol) を用いた以外は、実施例 17 と  
同様の操作を行い、モノマー濃度 9.6 重量%の塗布液を調製した。こ  
の塗布液を用い、実施例 17 と同様の操作を行って得られた高分子膜の  
赤外線吸収スペクトルを測定したところ、目的の架橋ポリベンズイミダ  
ゾール膜が形成されていることを確認した。得られた膜の膜厚は300  
20 nmであった。

#### 比較例 3

実施例 17 において、1, 3, 5-アダマンタントリカルボン酸、及  
び N, N', N'', N' ' ' -テトライソプロピリデン-3, 4, 3'  
, 4' -ビフェニルテトラアミンの代わりに 3, 3' -ジアミノベンジ  
25 ジンを、それぞれ実施例 17 と同量使用したところ、溶媒 (ジオキサン)  
) への溶解度が低かった。そのため、1, 3, 5-アダマンタントリカ

ルボン酸を 1.07 g (4 mmol) 用い、3, 3'-ジアミノベンジン  
ジンを 1.29 g (6 mmol) 用いた以外は、実施例 17 と同様の操  
作を行い、モノマー濃度 2.3 重量%の塗布液を調製した。この塗布液  
を用い、実施例 17 と同様の操作を行って得られた高分子膜の赤外線吸  
5 収スペクトルを測定したところ、目的の架橋ポリベンズイミダゾール膜  
が形成されていることを確認した。得られた膜の膜厚は 20 nm 未満で  
あった。

#### 実施例 19

1, 3, 5-アダマンタントリカルボン酸 3.76 g (14 mmol)  
10 ) と実施例 6 で得られた 3, 3'-ジヒドロキシベンジンジイソプロ  
パノイミン [N, N'-ジイソプロピリデン-3, 3'-ジヒドロキシ  
ベンジン] 6.22 g (21 mmol) を、窒素雰囲気下、室温にて  
プロピレングリコールモノメチルエーテル (PGME) 100 g に溶解  
させて、モノマー濃度 9.1 重量%の塗布液を調製した。この塗布液を  
15 細孔径 0.1 ミクロンのフィルターを通した後、8 インチのシリコンウ  
ェハ上にスピコートした。これを窒素雰囲気下、300℃で30分間  
加熱した後、さらに400℃で30分間加熱して膜を形成した。こうし  
て得られた高分子膜の赤外線吸収スペクトルを測定したところ、目的の  
架橋ポリベンズオキサゾール膜が形成されていることを確認した。得ら  
20 れた膜の膜厚は 300 nm であった。

#### 比較例 4

実施例 19 において、1, 3, 5-アダマンタントリカルボン酸、及  
び 3, 3'-ジアセトキシベンジンジアセチルアミドの代わりに 3,  
3'-ジヒドロキシベンジン 1.30 g (6 mmol) を、それぞれ  
25 実施例 19 と同量使用したところ、溶媒 (プロピレングリコールモノメ  
チルエーテル : PGME) への溶解度が低かった。そのため、1, 3,

5-アダマンタントリカルボン酸を1.07 g (4 mmol) 用い、3, 3'-ジヒドロキシベンジジンを1.30 g (6 mmol) 用いた以外は、実施例19と同様の操作を行い、モノマー濃度2.3重量%の塗布液を調製した。この塗布液を用い、実施例9と同様の操作を行って得られた高分子膜の赤外線吸収スペクトルを測定したところ、目的の架橋ポリベンズオキサゾール膜が形成されていることを確認した。得られた膜の膜厚は20 nm未満であった。

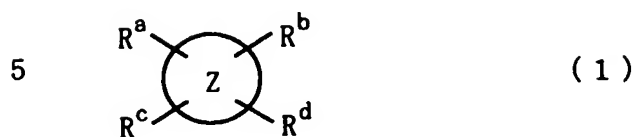
#### 比較例 5

10 攪拌機、冷却管を備えたフラスコに、1, 3, 5-アダマンタントリカルボン酸5.37 g (20 mmol)、3, 3'-ジアミノベンジジン6.43 g (30 mmol)、ポリリン酸100 gを加え、窒素雰囲気下、200℃で12時間加熱し、攪拌した。冷却後、反応液に水を加え析出した固体を濾過により取り出し、炭酸水素ナトリウム水溶液、水、メタノールを用いて洗浄することにより、ポリベンズイミダゾールを  
15 固体として得た。得られたポリベンズイミダゾールの固体を、N-メチルピロリドン (NMP: 溶媒) に溶解させてようと試みたが、溶解せず、スピコート法による薄膜化が不可能であり、目的の薄膜は得られなかった。



## 請 求 の 範 囲

## 1. 下記式 (1)



(式中、環 Z は単環または多環の芳香環を示し、R<sup>a</sup>、R<sup>b</sup>、R<sup>c</sup>、R<sup>d</sup>は環 Z に結合している置換基であって、R<sup>a</sup>、R<sup>b</sup>は、同一又は異なって、保護基で保護されていてもよいアミノ基を示し、R<sup>c</sup>、R<sup>d</sup>は、同一又は異なって、保護基で保護されていてもよいアミノ基、保護基で保護されていてもよい水酸基、又は保護基で保護されていてもよいメルカプト基を示す。但し、R<sup>a</sup>、R<sup>b</sup>、R<sup>c</sup>、R<sup>d</sup>の少なくとも一つはアルキリデン基で保護されたアミノ基を示す)

10

で表される芳香族ポリアミン誘導体。

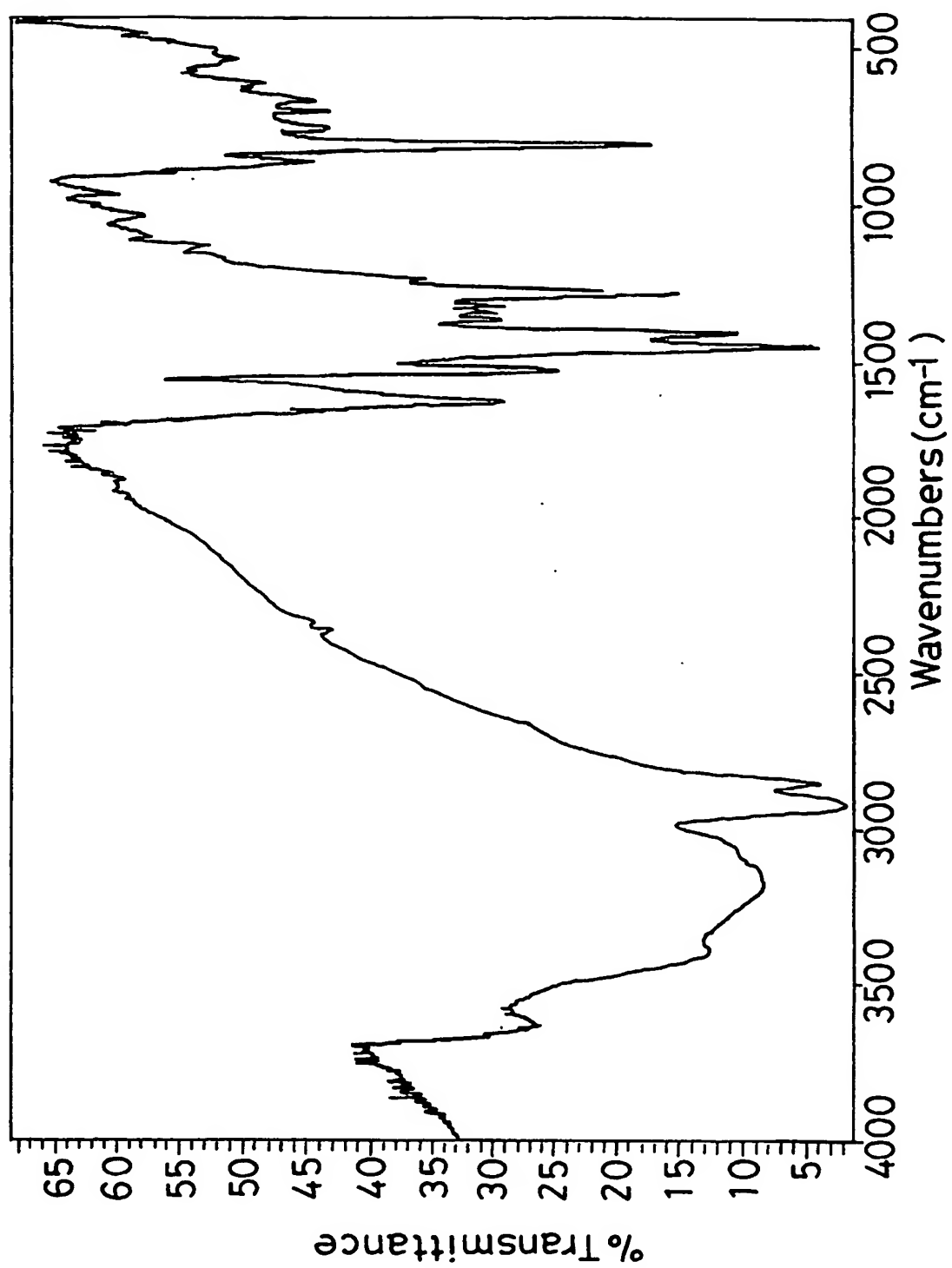
15

20

25

1/1

第 1 図



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/015882

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C07C251/08, 251/18, 251/20//C08G73/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C07C251/08, 251/18, 251/20, C08G73/06

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CA (STN), REGISTRY (STN)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 62-13406 A (Eniricerche S.p.A.), 22 January, 1987 (22.01.87), Full text & EP 207562 A1 & US 4735994 A	1
X, P	JP 2004-292348 A (Daicel Chemical Industries, Ltd.), 21 October, 2004 (21.10.04), & US 2004/0242923 A1	1
X, P	JP 2004-307804 A (Daicel Chemical Industries, Ltd.), 04 November, 2004 (04.11.04), & US 2004/0175858 A1 & EP 1462471 A1	1

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
04 January, 2005 (04.01.05)

Date of mailing of the international search report  
25 January, 2005 (25.01.05)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/015882

## Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
  
2. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
  
3. ☐ Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

## Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

Compounds capable of forming an insulating polybenzoxazole film and having the partial structure <benzene ring-N=C> are known to persons skilled in the art (JP 2003-156844 A).

In view of this, the technical feature common to the compounds (the choices) of claim 1, i.e., "a compound capable of forming an insulating polybenzazole film and having the partial structure <aromatic ring-N=C>, cannot be regarded as "a special technical feature" (a technical feature which clearly shows a contribution made by the invention as a whole to the prior art).

There is hence no technical relationship involving "a special technical (continued to extra sheet)

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
  
4. ☒ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:  
part of claim 1

### Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

BEST AVAILABLE COPY

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/015882

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet(2)

feature" among the compounds (the choices) of claim 1. The claim does not satisfy the requirement of unity of invention.

(With respect to scope of international search)

Among "compounds of the formula (1) having three or more optionally protected amino groups" which have a special technical feature, the compounds which are described in the description by means of a Production Example/Use Example are limited to "compounds in which R<sup>a</sup> and R<sup>b</sup> each is alkylidene having no polar groups (isopropylidene, cyclohexylidene, etc.), R<sup>c</sup> and R<sup>d</sup> each is alkylidene having no polar groups or monosubstituted amino having no polar groups, and R<sup>a</sup>, R<sup>b</sup>, R<sup>c</sup>, and R<sup>d</sup> are bonded to the 1-, 2-, 4-, and 5-positions of the benzene ring or to the 3-, 3'-, 4-, and 4'-positions of the biphenyl ring." The other compounds (hereinafter referred to as "undisclosed compounds") are not described by means of a Production Example/Use Example.

The undisclosed compounds are not a matter of technical common sense for persons skilled in the field of insulating polybenzazole films.

Furthermore, it cannot be considered that compounds in which R<sup>a</sup> and R<sup>c</sup> are not located in ortho positions to R<sup>b</sup> and R<sup>d</sup>, respectively, react with a carboxylic acid to form an insulating polybenzazole film. It is a matter of course that compounds differing in the positions of the amino groups on the aromatic ring give insulating polybenzazole films differing in structure and property.

In addition, differences in the amounts, kinds, bonding positions, etc. of polar groups and of heteroatoms in the aromatic ring result in a difference in solubility in solvents.

In view of this, it cannot be presumed that the undisclosed compounds have the same solvent solubility and the same property of forming an insulating polybenzazole film as the "compounds in which R<sup>a</sup> and R<sup>b</sup> each is alkylidene having no polar groups (isopropylidene, cyclohexylidene, etc.), R<sup>c</sup> and R<sup>d</sup> each is alkylidene having no polar groups or monosubstituted amino having no polar groups, and R<sup>a</sup>, R<sup>b</sup>, R<sup>c</sup>, and R<sup>d</sup> are bonded to the 1-, 2-, 4-, and 5-positions of the benzene ring or to the 3-, 3'-, 4-, and 4'-positions of the biphenyl ring."

Consequently, among the "compounds of the formula (1) having three or more optionally protected amino groups" of claim 1, the undisclosed compounds are not sufficiently supported by the description.

The undisclosed compounds among the "compounds of the formula (1) having three or more optionally protected amino groups" of claim 1 cannot be clearly judged as to how they have relevance to the prior art (especially inventiveness) because they are not sufficiently supported by the description.

Therefore, an international search report was made only for the "compounds in which R<sup>a</sup> and R<sup>b</sup> each is alkylidene having no polar groups (isopropylidene, cyclohexylidene, etc.), R<sup>c</sup> and R<sup>d</sup> each is alkylidene having no polar groups or monosubstituted amino having no polar groups, and R<sup>a</sup>, R<sup>b</sup>, R<sup>c</sup>, and R<sup>d</sup> are bonded to the 1-, 2-, 4-, and 5-positions of the benzene ring or to the 3-, 3'-, 4-, and 4'-positions of the biphenyl ring."

BEST AVAILABLE COPY

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. C07C251/08, 251/18, 251/20 // C08G73/06

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. C07C251/08, 251/18, 251/20, C08G73/06

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

## 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CA (STN)

REGISTRY (STN)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 62-13406 A (エニリチエルヘ・エ・セ・ピ・ア) 1987.01.22 全文 & EP 207562 A1 & US 4735994 A	1
X, P	JP 2004-292348 A (ダイセル化学工業株式会社) 2004.10.21 & US 2004/0242923 A 1	1

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

04.01.2005

国際調査報告の発送日

25.1.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

吉住 和之

4H

9165

電話番号 03-3581-1101 内線 3443

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X, P	JP 2004-307804 A (ダイセル化学工業株式会社) 2004.11.04 & US 2004/0175858 A 1 & EP 1462471 A1	1

## 第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項(PCT17条(2)(a))の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。  
つまり、
2. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

## 第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるときの国際調査機関は認めた。

ポリベンゾオキサゾール絶縁膜を形成でき、部分構造<ベンゼン環-N=C>を有する化合物は当業者に公知である(JP 2003-156844 A)。

とすると、請求の範囲1に記載された各化合物(各選択肢)に共通する技術的特徴「ポリベンゾアゾール絶縁膜を形成でき、部分構造<芳香環-N=C>を有する化合物」を「特別な技術的特徴」(発明が全体として先行技術に対して行う貢献を明示する技術的特徴)ということはできない。

してみれば、請求の範囲1に記載された各化合物(各選択肢)の間に「特別な技術的特徴」を含む技術的な関係があるということはず、発明の単一性の要件は満たされない。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☒ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。  
請求の範囲1の一部

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。  
☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。



## (国際調査の範囲について)

特別な技術的特徴を有する「保護基で保護されていてもよいアミノ基を三以上有する式(1)の化合物」のうち、明細書に具体的に製造例・使用例が記載されているのは、「R<sup>a</sup>、R<sup>b</sup>が極性基を有さないアルキリデン基(イソプロピリデン、シクロヘキシリデン等)であり、R<sup>c</sup>、R<sup>d</sup>が極性基を有さないアルキリデン基又は極性基を有さないモノ置換アミノ基であり、R<sup>a</sup>、R<sup>b</sup>、R<sup>c</sup>及びR<sup>d</sup>がベンゼン環の1、2、4及び5位又はビフェニル環の3、3'、4及び4'位に結合した化合物」だけであって、それ以外の化合物(以下「開示のない化合物」という)に関しては具体的な製造例・使用例の記載はない。

そして、当該開示のない化合物はポリベンゾアゾール絶縁膜分野の当業者の技術常識であったものでもない。

さらに、R<sup>a</sup>とR<sup>c</sup>、R<sup>b</sup>とR<sup>d</sup>が互いにオルト位にない化合物がカルボン酸と反応してポリベンゾアゾール絶縁膜を形成しうるとは考えられないし、また、芳香環上のアミノ基の位置が異なれば得られるポリベンゾアゾール絶縁膜の構造や物性は当然に相違する。

加えて、極性基や芳香環中のヘテロ原子の有無多少・種類・結合位置等が相違すれば、溶媒に対する溶解性も異なる。

とすると、開示のない化合物が、「R<sup>a</sup>、R<sup>b</sup>が極性基を有さないアルキリデン基(イソプロピリデン、シクロヘキシリデン等)であり、R<sup>c</sup>、R<sup>d</sup>が極性基を有さないアルキリデン基又は極性基を有さないモノ置換アミノ基であり、R<sup>a</sup>、R<sup>b</sup>、R<sup>c</sup>及びR<sup>d</sup>がベンゼン環の1、2、4及び5位又はビフェニル環の3、3'、4及び4'位に結合した化合物」と同様の溶媒溶解性及びポリベンゾアゾール絶縁膜形成性を有するとは推認できない。

したがって、請求の範囲1の「保護基で保護されていてもよいアミノ基を三以上有する式(1)の化合物」のうちの開示のない化合物は、明細書により十分な裏付けがなされていない。

請求の範囲1の「保護基で保護されていてもよいアミノ基を三以上有する式(1)の化合物」のうちの開示のない化合物は、明細書により十分な裏付けがなされていないので、先行技術との関連(特に進歩性)が明確に判断できない。

それゆえ、国際調査報告は「R<sup>a</sup>、R<sup>b</sup>が極性基を有さないアルキリデン基(イソプロピリデン、シクロヘキシリデン等)であり、R<sup>c</sup>、R<sup>d</sup>が極性基を有さないアルキリデン基又は極性基を有さないモノ置換アミノ基であり、R<sup>a</sup>、R<sup>b</sup>、R<sup>c</sup>及びR<sup>d</sup>がベンゼン環の1、2、4及び5位又はビフェニル環の3、3'、4及び4'位に結合した化合物」についてだけ作成した。